

Flávia Cauduro

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO E NANOSSÍLICA EM PASTA DE CIMENTO
PORTLAND**

Dissertação de mestrado submetida
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade
Federal de Santa Catarina para
obtenção do Grau de Mestra em
Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe J. P.
Gleize

Florianópolis

2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cauduro, Flávia

Estudo da incorporação de nanotubos de carbono e nanossílica em pasta de cimento Portland / Flávia Cauduro ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize - Florianópolis, SC, 2015.

119 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Nanotubo de carbono. 3. Nanossílica. 4. Cimento Portland. I. Gleize, Philippe Jean Paul. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Flávia Cauduro

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE
CARBONO E NANOSSÍLICA EM PASTA DE CIMENTO
PORTLAND**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestra” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 15 de dezembro de 2015.

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Philippe J. P. Gleize, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr.
Universidade de Brasília

Prof.^a Janaíde Cavalcante Rocha, Dr.^a-Ing
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

meus pais, Pedrinho e Ana, que opoiam e incentivam os meus sonhos.

meu irmão, Vinícius, por sempre me ouvir, aconselhar e ser um amigo fiel.

meu orientador, Philippe Jean Paul Gleize, por me aceitar como orientanda e orientar durante este período do mestrado.

meus professores de graduação e pós graduação que acreditaram e dividiram seus conhecimentos comigo.

meus amigos de Floripa, que viraram minha segunda família, Maicon, Aline, Rúbia, Larissa, Érica, Ana Carolina e Lucas pela companhia e momentos de lazer.

meus colegas de mestrado, Nágilla, Alessandro, Vanessa, Bianca, Paula, Fabiane, Giovana e muitos outros que auxiliaram com materiais de estudo e trocas de conhecimento.

minha psicóloga, Dra Valdete Bilésimo, por me escutar, aconselhar e não deixar fazer a escolha “errada” nos momentos mais difíceis.

devo estar esquecendo alguém muito importante... então sinta-se agradecido também! Agradeço a todos os colaboradores no desenvolvimento deste trabalho.

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina – FAPESC.

"Os dias "úteis" me ensinam que a rotina nos faz folhear apressadamente o livro que mais deveríamos demorar a ler. Tenho medo disso. Medo de chegar ao fim do livro e não poder dizer sobre o que se trata. Porque não dediquei atenção suficiente as palavras, somente as páginas. E como página escrita em um jornal, pela cor e aglomerado, são todas iguais. A não ser que sejam lidas realmente e não apenas folheadas."

(David Hahn, 2015)

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

(Theodore Roosevelt, 1919)

RESUMO

Nanotubos de carbono (NTC) e nanossílica (NS ou nS) são os nanomateriais mais estudados em compostos cimentícios. Neste estudo, eles foram utilizados por acreditar-se que a nanossílica facilitará e/ou proporcionará maior interação NTC/matriz. Foram formuladas pastas cimentícias com duas relações água/cimento (0,26 e 0,4), com incorporação de nanossílica em pó (1 e 2%) e nanotubos de carbono (0,05 e 0,1%) separados e juntos, dispersados fisicamente por ultrassonicação, com e sem adição de aditivo superplastificante. Avaliou-se a alteração nas propriedades mecânicas das pastas e a evolução da hidratação do cimento por calorimetria. A adição individual de NTC e NS em pastas cimentícias apresentaram ganho de resistência à compressão, reduziram os tempos de pega e aumentaram o pico da terceira etapa do fluxo de calor. Com o uso simultâneo do NTC e da NS em pastas cimentícias houveram ganhos de resistência à compressão na condição com a/c (relação água cimento) 0,4 e sem uso de aditivo. Na condição de ensaio com a/c 0,26 e 0,4% de aditivo superplastificante não foi observado o mesmo ganho de resistência mecânica, porém foi visto tendência de ganho nas formulações com 0,05% de NTC e 1 e 2% de NS o que sugeri a existência de pequena sinergia entre os nanomateriais e a existência de um percentual ótimo de uso de NTC entre 0,05 e 0,1%. O uso simultâneo de NTC e NS ainda apresentou no processo de hidratação redução do tempo de indução e aumento do pico da terceira etapa. Observou-se que o efeito dos nanomateriais ficou evidenciado nos casos em que a matriz/base apresentava-se menos resistente, sendo estes casos a situação de maior relação a/c e a menor idade de cura. Com a uniformização da consistência entre as formulações ensaiadas obteve-se ganhos de resistência à compressão. A resistência à flexão e o módulo de Young não apresentaram alteração com o uso de NTC e NS.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, nanossílica, cimento Portland.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) and nanossílica (NS) are the nanomaterials most studied in cementitious composites. In this study, they were join by believing that the nanosilica will promote greater dispersion of the CNT and increased interaction CNT/matrix resulting in a better mechanical performance. Cement pastes were formulate with two water/cement ratio (0.26 to 0.4) with nanosilica incorporation (1 and 2%) and carbon nanotubes (0.05 and 0.1%) apart and together, physically dispersed by ultrasonication, with and without addition of superplasticizer. We evaluated the change in mechanical properties of the folders and the evolution of hydration of cement by driving calorimetry. Individual addition of CNT and NS in cement pastes showed compressive strength gain, reduced setting time and increased the peak of the third stage of the heat flow. The simultaneous use of CNT and NS in cement pastes folders there have compressive strength gains provided with $w/c=0.4$ and without additive. In the test condition with w/c 0.26 and 0.4% superplasticizer, It wasn't observe the same gain strength, but It was seen tendency to gain in the formulations with 0.05% of CNT and 1 and 2% NS which suggest that there is little synergy between nanomaterials and the existence of a great percentage of CNT between 0.05 and 0.1%. The simultaneous use of CNT and NS also showed a reduction setting time and increased the peak of the third stage of the heat flow. It was observe that the effect of nanomaterials evidenced where the matrix/base had become less resilient, and in these cases the situation higher ratio w/c and the lower age of curing. The uniform consistency among the formulations tested there have compressive strength gains. The flexural strength and Young's modulus did not change with the use of CNT and NS.

Key words: Carbon nanotubes, nano-silica, Portland ciment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1–Processo térmico da hidratação do cimento Portland.	32
Figura 2–Estrutura do C-S-H proposta por FELDMAN-SEREDA (1970).	34
Figura 3–Modelo Munich da estrutura do C-S-H, WITTMANN (1976).	35
Figura 4–Modelo da estrutura do C-S-H proposto por JENNINGS (2000).	35
Figura 5–Modelo da estrutura do C-S-H proposto por ALLEN, et al., (2007).	36
Figura 6–Estrutura multiescala em materiais cimentícios.	39
Figura 7 –Representação esquemática de: (A) um nanotubos de múltiplas camadas; (B) um nanotubos de única camada.	40
Figura 8–Micrografia MEV de um aglomerado de NTC de múltipla camada.	41
Figura 9–Aspecto dos NTC vistos a olho nu.	42
Figura 10 –Equipamentos de ultrassonicação: (A) banho; (B) agulha ou sonda.	45
Figura 11 -Influência do tipo de aditivo na dispersão dos NTC em água.	46
Figura 12 - Micrografia MEV de NTC em matriz de cimento.	48
Figura 13 - Micrografia MEV do NTC em uma pasta de cimento fraturada.	50
Figura 14 –(A) – Resultados de calor de hidratação comparando a ação da adição de 5% de nanoCaCO ₃ e o uso de sonicação ultrassônica; (B) – resultados de resistência à compressão comparando a ação da adição de 5% de nanoCaCO ₃ e o uso de sonicação ultrassônica.	53
Figura 15– Micrografias MEV da formulação referência (PC) e da com adição de nanossílica (NS) nas idades de 1, 7 e 28 dias.	57
Figura 16– Micrografias MEV da síntese do NTC sobre nanossílica a 600°C.	62
Figura 17 – Espectro de DR-X da nanossílica.	67
Figura 18 –Fluxo dos Procedimentos.	70
Figura 19 – Moldes de corpos de prova (A) 20x40mm cilíndricos e (B) 20x20x100mm prismáticos, respectivamente.	70

Figura 20 – Dispersão dos nanomateriais em banho de água gelada.	71
Figura 21 – Ensaio de Mini abatimento (A) pasta dentro do mini slump (B) pasta após a retirada do mini slump e medindo a abertura.	72
Figura 22 – Máquina de corte/retífica.	73
Figura 23- Princípio de funcionamento do Sonelastic.	75
Figura 24 – Análise dispersão dos nanomateriais.	77
Figura 25- Resistência à compressão das formulações de pastas de cimento com NTC com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.	80
Figura 26- Resistência à compressão das formulações de pastas de cimento com NTC com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.....	80
Figura 27- Fluxo de calor das formulações com NTC.	81
Figura 28- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NTC.	82
Figura 29- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC.	82
Figura 30- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NTC em função do tempo.	83
Figura 31- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NTC.	83
Figura 32- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.	84
Figura 33- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NS com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.	84
Figura 34- Fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NS.	86
Figura 35- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NS.	86
Figura 36- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NS.	86
Figura 37- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NS em função do tempo.	87
Figura 38- Curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação das pastas de cimento com NS.	87
Figura 39- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.....	88

Figura 40- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com 0,05% de NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificantes comparadas com a referência padrão, somente pasta de cimento aos 7 dias.	89
Figura 41- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com 0,1% de NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificantes comparadas com a referência padrão, somente pasta de cimento aos 7 dias.	89
Figura 42- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.....	90
Figura 43- Fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.....	91
Figura 44- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.....	92
Figura 45- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.	92
Figura 46- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com adição de NTC e NS.	93
Figura 47- Curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação das pastas de cimento com adição de NTC e NS.	93
Figura 48- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.	94
Figura 49- Resistência à flexão das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.	95
Figura 50- Módulo de Young das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - –Comparativo das propriedades físicas dos materiais de carbono.....	43
Tabela 2 - –Comparativo das propriedades físicas de fillers.....	43
Tabela 3 – Resumo do referencial bibliográfico - NTC.....	52
Tabela 4 – Resumo do referencial bibliográfico - Nanossílica.	60
Tabela 5–Características químicas do cimento Portland.....	65
Tabela 6–Características físicas do cimento Portland.....	65
Tabela 7–Características do NTCs.....	66
Tabela 8–Características da nanossílica.....	66
Tabela 9 – Impurezas da nanossílica.....	67
Tabela 10– Características físicas do aditivo superplastificante a base de policarboxilato.....	68
Tabela 11– Nomenclatura adotada na dissertação.....	69
Tabela 12– Resultados média de mini abatimento.....	78
Tabela 13– Resultados individuais de mini abatimento com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.....	109
Tabela 14– Resultados individuais de resistência à compressão com 7 dias com a/c 0,26 e 0,4% de aditivo superplastificante.....	111
Tabela 15– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão apresentados na tabela 14.....	112
Tabela 16– Resultados individuais de resistência à compressão com a/c 0,4 e sem aditivo superplastificante.....	113
Tabela 17– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão na idade de 7 dias apresentados na tabela 16.....	114
Tabela 18– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão na idade de 28 dias apresentados na tabela 16.....	114
Tabela 19– Resultados individuais de resistência à compressão com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.....	115
Tabela 20– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão apresentados na tabela 19.....	115

Tabela 21– Resultados individuais de resistência à flexão com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.	116
Tabela 22– Análise de Variação dos resultados de resistência à flexão apresentados na tabela 21.....	117
Tabela 23– Resultados individuais do Módulo de Young com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.	118
Tabela 24– Análise de Variação dos resultados do Módulo de Young apresentados na tabela 23.....	119

LISTA DE SIGLAS

ABNT Técnicas	Associação Brasileira de Normas
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (American Society for Testing and Materials)
a/c	Relação água/cimento
CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
C_3S - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato tricálcico
C_2S - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato bicálcico
C_3A - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico
C_4AF - $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$	Ferroaluminato tetracálcico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CVD	Deposição Química de Vapor (chemical vapor deposition)
EPI	Equipamento de proteção individual
GPa	Giga Pascal
HNO_3	Ácido nítrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
Hz	Hertz
IBRACON	Instituto Brasileiro do Concreto
J/min	Joule por minuto
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
nS ou NS	Nanossílica
NTC	Nanotubos de carbono

NFC	Nanofibras de carbono
NMK	Nanometacaulim
rpm	Rotações por minuto
SiO ₂	Dióxido de silício
TPa	Tera Pascal
W	Watts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS.....	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	31
2.1.1 Mecanismo de Hidratação	32
2.1.2 Produtos da hidratação.....	34
2.2 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS EM MATERIAIS CIMENTÍCEOS	38
2.2.1 Generalidades	38
2.2.2 Nanotubos de Carbono	40
2.2.2.1 Métodos de funcionalização/dispersão	44
2.2.2.2 Efeito da incorporação de NTC em matrizes cimentíceas	48
2.2.3 Nanossílica.....	53
2.2.3.1 Métodos de dispersão da nanossílica.....	53
2.2.3.2 Efeito da incorporação de nanossílica em matrizes cimentíceas	54
2.2.4 Interação de NTC e Nanossílica	61
2.3 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRAFIA.....	63
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
3.1 MATERIAIS	65
3.1.1 Cimento Portland	65
3.1.2 Nanotubos de Carbono	66
3.1.3 Nanossílica em Pó	66

3.1.4 Aditivo Superplastificante.....	67
3.1.5 Água	68
3.2 MÉTODOS.....	68
3.2.1 Formulações Ensaaiadas	68
3.2.2 Método de Dispersão dos Nanomateriais.....	71
3.2.3 Ensaio de Mini Abatimento	72
3.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão.....	72
3.2.5 Ensaio de Resistência à Flexão	73
3.2.6 Ensaio de medida do Módulo de Young	74
3.2.7 Ensaio de Calorimetria por Condução	76
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	77
4.1 MÉTODOS DE DISPERSÃO DOS NANOMATERIAIS.....	77
4.2 MINI ABATIMENTO.....	78
4.3 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	79
4.3.1 Resistência à Compressão	79
4.3.2 Calorimetria por Condução.....	81
4.4 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA	84
4.4.1 Resistência à Compressão	84
4.4.2 Calorimetria por Condução.....	85
4.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOSSÍLICA EM PASTA DE CIMENTO COM NANOTUBOS DE CARBONO	88
4.5.1 Resistência à Compressão	88
4.5.2 Calorimetria por Condução.....	90
4.6 EFEITO DA UNIFORMIZAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DAS PASTAS CIMENTÍCEAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS	93

4.6.1 Resistência à Compressão.....	94
4.6.2 Resistência à Flexão.....	95
4.6.3 Medida do Módulo de Young	95
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE I – RESULTADOS ENSAIO DE MINI ABATIMENTO	109
APÊNDICE II – RESULTADOS RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	111
APÊNDICE III – RESULTADOS RESISTÊNCIA À FLEXÃO	116
APÊNDICE IV – RESULTADOS DE MÓDULO DE YOUNG	118

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia permite o aperfeiçoamento das propriedades dos materiais e as alterações na nanoescala influenciam a microescala e subsequentemente a macroescala dos materiais (SINGH, et al., (2013)). Porém, apesar dos aperfeiçoamentos dos materiais alcançados com a nanotecnologia o seu estudo no desenvolvimento de materiais a base de cimento são raros. De cada 10 mil artigos publicados na última década relacionando concreto, somente 100 destes relacionava-se a nanotecnologia (PACHECO-TORGAL, et al., (2013)).

Os nanomateriais mais estudados na incorporação em matrizes cimentícias são os nanotubos de carbono e a nanossílica que, na maioria dos estudos, são analisados separadamente. Este estudo é, ao nosso conhecimento, o primeiro, no Brasil, que visa incorporar simultaneamente esses nanomateriais na matriz cimentícia.

Os nanotubos de carbono, descobertos por Sumio Iijima em 1991, chamam a atenção devido as suas propriedades mecânicas que em resultados teóricos e experimentais mostram módulo de Young de 1,2 TPa e resistência à tração de 50-200 GPa (QIAN et al., (2002)). Porém diversos autores citam as dificuldades existentes com a dispersão e a interação dos NTC na/com a matriz cimentícia e afirmam que são muitas as possibilidades de aplicações dos NTC, mas que estas são potencializadas quando consegue-se “funcionalizá-los” (LI et al, (2005); CAPAZ e CHACHAM, (2003); BATISTON, (2007); SANCHEZ e INCE, (2009); KONG, et al., (2012)).

A nanossílica tem elevada área superficial específica constituindo um material silicioso altamente reativo (BJORNSTROM, et al., (2004)). A influência da nanossílica na matriz cimentícia é de grande importância para o desenvolvimento das propriedades mecânicas da matriz, a sua reação com a portlandita forma o C-S-H, responsável por melhorar o desempenho mecânico da pasta de cimento hidratada (BJORNSTROM, et al., (2004); SENFF, (2009); BOSQUE, et al., (2013); SINGH, et al., (2013)). Além disto, os estudos com nanossílica relatam o refinamento dos poros, a densificação da matriz e a redução da absorção de água (LI, et al., (2005); QING, et al., (2007); SANCHEZ e INCE, (2009); GIVI, et al., (2010); BERRA, et al., (2012); KONG, et al., (2012); RODRÍGUEZ, et al., (2012); SINGH, et al., (2012); PACHECO-TORGAL, et al., (2013);

SINGH, et al., (2013)). Como os NTC, a nanossílica tem problemas de dispersão em compósitos cimentícios, sendo a principal barreira para seu uso.

Os estudos publicados, até o presente momento, obtiveram em pastas de cimento aumento de até 40% na resistência à compressão com adição de 0,02% de NTC (MORSY et al., (2011)) e 60% na resistência à flexão com adição de 0,2% de NTC (LUO, et al., (2009)); e com a adição de até 5% de nanossílica, também em pastas de cimento, obtiveram aumento de até 77% da resistência à compressão (NAZARI, et al, (2011)) e de até 88% da resistência à flexão (QING, et al, (2007)).

O único estudo publicado, de nosso conhecimento, com uso simultâneo de NTC e nanossílica de MENDOZA, et al., (2014) não apresentou ganhos significativos de resistência mecânica em matrizes cimentícias. Outros estudos publicados que motivaram o interesse inicial pelo presente tema foram: o de CHUNG, (2005), estudando a interação de sílica ativa com fibras de carbono (NFC) em matriz cimentícia obtendo ganhos de até 15% na resistência à tração; de SANCHEZ E INCE, (2009), estudaram a adição de NFC e sílica ativa em pastas de cimento e observaram através de imagens realizadas por MEV que a sílica ativa facilitou a interação entre a NFC e o cimento hidratado devido ao seu pequeno tamanho de partícula; e de MORSY, et al., (2011), com o estudo da interação de nanometacaulim com NTC em matriz cimentícia obtendo ganhos de até 40% na resistência à compressão. Nestes estudos foram utilizados materiais que facilitaram e/ou proporcionaram a interação NTC/matriz como acredita-se que a nanossílica também atue.

No presente estudo foram avaliadas as resistência à compressão e à flexão, o módulo de Young e a velocidade da hidratação (ensaio de condução por calorimetria) de pastas de cimento Portland com incorporação de nanotubos de carbono, 0,05 e 0,1%, e nanossílica, 1 e 2%.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo deste estudo é medir o desempenho das propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland com a incorporação simultânea

de nanotubos de carbono e nanossílica. Para alcançar este objetivo traçaram-se os seguintes objetivos específicos:

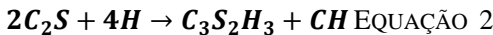
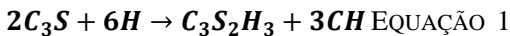
- estudar a dispersão por ultrassom dos nanomateriais em água;
- estudar os parâmetros (relação água cimento, aditivo superplastificantes e metodologia de mistura) das formulações visando o melhor desempenho das propriedades mecânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

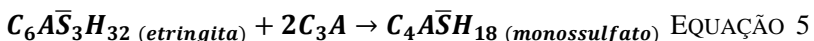
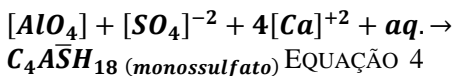
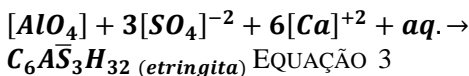
2.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico resultante da mistura de clínquer com gipsita. O clínquer é composto principalmente de silicato tricálcico e dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico.

O silicato tricálcico (C_3S) e o silicato bicálcico (C_2S) são os principais responsáveis pelo desenvolvimento da resistência mecânica das pastas, o primeiro nas idades iniciais e o segundo nas idades mais avançadas das pastas (MEHTA e MONTEIRO, (2014)). O C_3S e o C_2S são os formadores, conforme mostrado nas equações 1 e 2, com a hidratação, do silicato de cálcio hidratado, C-S-H, e do hidróxido de cálcio ou portlandita, CH.



O aluminato tricálcico (C_3A) contribui para o calor de hidratação, principalmente no início da hidratação, sendo responsável pela rapidez de pega e enrijecimento inicial. A gipsita é utilizada para retardar este enrijecimento e liberação de calor de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, (2014)). A hidratação do C_3A em presença de gipsita é responsável pela formação dos sulfoaluminatos hidratados (etringita e monossulfato), conforme mostrados nas equações 3, 4 e 5 (PAULON E KIRCHHEIN, (2011)).

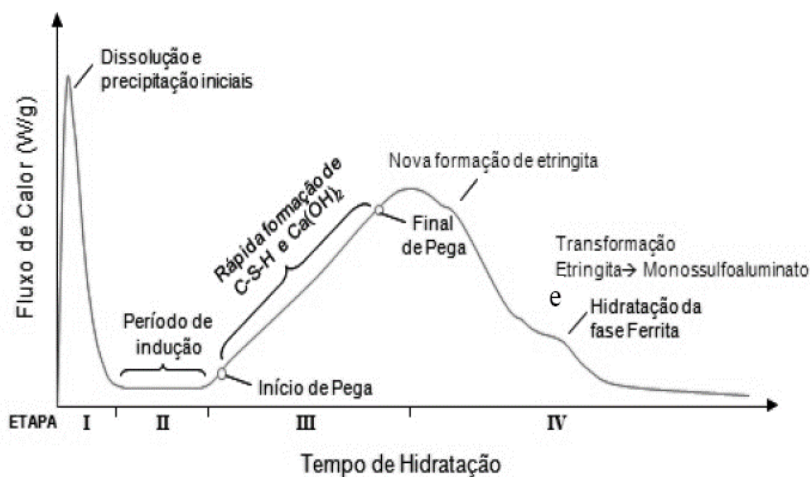


O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) tem papel e reações semelhantes ao C_3A , porém a reação é mais lenta e forma: $C_6A(F)S_3H_{32}$ e $C_4A(F)SH_{18}$ (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.1.1 Mecanismo de Hidratação

A hidratação do cimento é composta por estágios que são determinados a partir da correlação entre o fluxo de calor gerado pela hidratação do cimento e o tempo de hidratação, conforme mostrados na figura 1.

Figura 1-Processo térmico da hidratação do cimento Portland.



Fonte: JOLICOEUR e SIMARD (1998).

No primeiro estágio, estágio I, o cimento se dissolve rapidamente em uma reação exotérmica e gera dois hidratos. Na superfície das partículas de cimento há o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) originado da fase de silicato do clínquer e na fase intersticial¹ a etringita, vinda da

¹Fase intersticial é originada a partir da cristalização da fase líquida durante o resfriamento do clínquer e formada, basicamente, por aluminato tricálcico (C_3A) e ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF).

reação dos aluminatos de cálcio com o sulfato de cálcio presente no cimento.

Após a primeira hora de mistura ocorre um período da hidratação do cimento conhecido como “dormente”, estágio II, onde a dissolução do clínquer é mais lenta, este período dura em média 1 hora. Ocasionalmente pelo aumento do pH da água e pelo teor de íons Ca^{++} contidos na água as reações se tornam mais lentas. Pequenas quantidades de C-S-H, etringita e aluminato de cálcio hidratado são formados e podem ocorrer pequenas floculações de grãos de cimento.

Após estas duas fases iniciais da hidratação, ocorre o início da pega, estágio III, o fluxo térmico cresce vagarosamente e as partículas de silicatos e aluminatos hidratados começam a se interligar, resultando num endurecimento progressivo da pasta de cimento.

Esta etapa da hidratação é a que gera maior calor, a hidratação das fases de silicato é acelerada.

Por fim ocorre uma redução na velocidade de desenvolvimento do calor e condutividade, estágio IV, neste estágio os grãos de cimento estão cobertos de hidratos que aos poucos formam uma camada espessa dificultando as moléculas de água de atingirem as zonas não hidratadas dos grãos de clínquer.

CINCOTTO (2011) relata que as reações são simultâneas, mas cada uma tem cinética própria e energia correspondente. Permitindo identificar a formação de cada fase: “o primeiro pico de liberação de calor ocorre nos primeiros minutos, o pico principal de formação do C-S-H ao redor de 10 horas, o de formação da etringita entre 15 e 20 horas, e o do monossulfoaluminato entre 20 e 30 horas.” Observando que a temperatura ambiente e finura dos grãos influenciam a evolução da hidratação.

Para a completa hidratação do cimento é necessária que haja água suficiente para que as reações ocorram por completo (PAULON e KIRCHHEIN, (2011)). Há dois motivos que provocam o término da hidratação do cimento: quando não existir mais anidros para serem hidratados, significando que a pasta está bem curada, ou quando não existir mais água disponível para que ocorra a hidratação, em casos de relação a/c muito baixas resultando em uma pasta pouco curada.

Nos primeiros minutos e nas primeiras horas, as mudanças são muito rápidas. Após a primeira semana tornam-se mais lentas. No entanto, o processo de hidratação continua durante meses e anos.

2.1.2 Produtos da hidratação

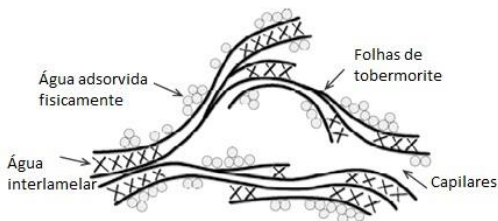
- *Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H)*

O principal produto da hidratação do cimento Portland é um material quase amorfo, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H ou gel de C-S-H), que corresponde a 50% e 60% do volume da pasta de cimento (RAKI, et al., (2010); PAULON e KIRCHHEIN, (2011)).

A nanoestrutura do C-S-H é objeto de estudo há muitos anos, mas ainda não está claramente definida. Há vários modelos propostos para explicá-la, um dos primeiros modelos de sua estrutura foi proposto por POWERS e BROWNYARD (1947). Descrevendo C-S-H como um material coloidal, onde as partículas de gel são mantidas unidas principalmente por forças de Van Der Waals e o espaço entre elas é chamado de "porosidade de gel", que é acessível apenas por moléculas de água (RAKI, et al., (2010)).

Outro modelo foi desenvolvido mais tarde por FELDMAN e SEREDA, (1970), figura 2, com base nos sistemas do cimento hidratado. Onde, portanto a água tem um papel maior conseguindo-se explicar as alterações nas propriedades mecânicas do C-S-H relacionadas ao teor de água. A principal característica deste modelo são as camadas de C-S-H irregulares ou dobradas que são dispostas aleatoriamente criando espaços interlamelares de diferentes formas e tamanhos (MEHTA e MONTEIRO, (2014); RAKI, et al., (2010); PAULON e KIRCHHEIN, (2011)).

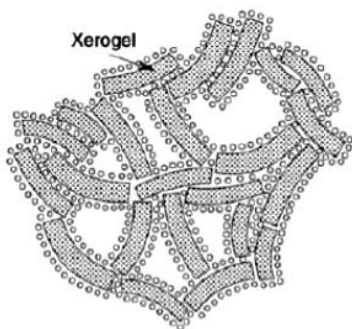
Figura 2–Estrutura do C-S-H proposta por FELDMAN-SEREDA (1970).



Fonte: FELDMAN-SEREDA (1970).

Em 1976, WITTMANN desenvolveu o modelo de Munich, figura 3, onde propondo uma rede tridimensional de gel amorfo formado por compostos chamados xerogel.

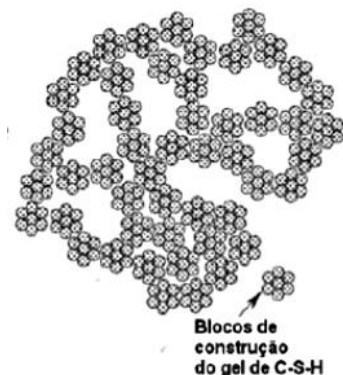
Figura 3—Modelo Munich da estrutura do C-S-H, WITTMANN (1976).



Fonte: WITTMANN (1976).

JENNINGS (2000) propôs, figura 4, o modelo onde o C-S-H é uma agregação de precipitados coloidais de cerca de 5 nm de diâmetro que passam por mudanças químicas durante a hidratação, com existência de poros intraglobular e pequenos poros de gel (RAKI, et al., (2010); PAULON e KIRCHHEIN, (2011)).

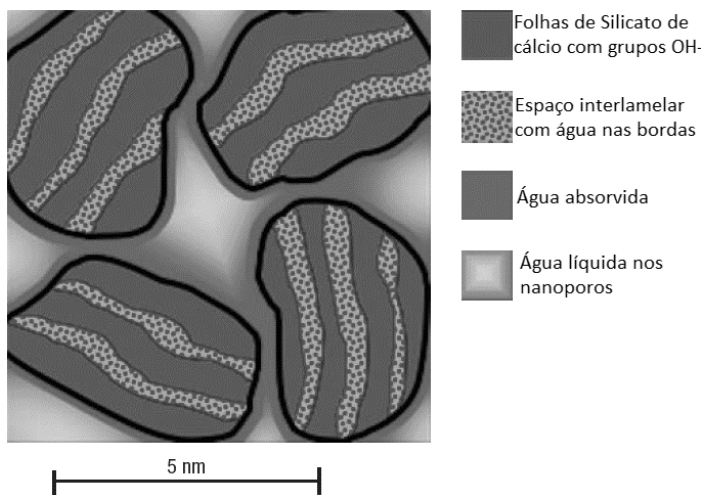
Figura 4—Modelo da estrutura do C-S-H proposto por JENNINGS (2000).



Fonte: JENNINGS (2000).

ALLEN, et al., (2007), propôs o modelo, figura 05, em que a estrutura de C-S-H é baseada em folhas infinitas separadas por camadas de água fisicamente ligadas.

Figura 5–Modelo da estrutura do C-S-H proposto por ALLEN, et al., (2007).



Fonte: ALLEN, et al., (2007).

Não há um modelos definido como correto, porém o mais difundido na literatura e no meio acadêmico é o modelo de FELDMAN e SEREDA, (1970). O modelo de colóide de JENNINGS (2000) vem sendo discutido por “negligenciar o papel estrutural da água interlamelar na pasta de cimento e por ser incapaz, por exemplo, em explicar rigorosamente comportamento elástico e viscoelástico e a sua dependência de umidade relativa” RAKI, et al., (2010). O modelo de ALLEN, et al., (2007), tem sido a referência atual.

CONSTANTINIDES, et al., (2007), em seu estudo baseado na utilização de ensaio de nanoindentação identificaram duas estruturas distintas de composição semelhante a do C-S-H e concluíram que há existência do C-S-H de baixa densidade e o de alta densidade ou o C-S-H exterior e interior. Ainda observaram que “o C-S-H se comporta como um material mecanicamente nanogranular, cujo comportamento é impulsionado pelas forças de contato, de partícula-partícula”.

- ***Hidróxido de Cálcio (CH)***

Compondo de 20% a 25% do volume da pasta de cimento o hidróxido de cálcio, também chamado de Portlandita, tem a forma de cristais prismáticos hexagonais. O crescimento desses cristais é limitado pela disponibilidade de espaço, temperatura de hidratação e impurezas no meio. A Portlandita não é conhecida por contribuir para a resistência do cimento, principalmente por ter baixa área superficial e por sua estrutura formada pelo empilhamento de planos hexagonais (PAULON e KIRCHHEIN, 2011).

- ***Sulfoaluminatos de Cálcio***

Os sulfoaluminatos completam a formação da pasta de cimento com 15 a 20% em volume. Tem menor importância nas relações microestrutura/propriedades. Os estágios iniciais da hidratação favorecem a formação da etringita, em formato de agulhas, responsável pela rigidez inicial do concreto. Posteriormente, a etringita torna-se instável e transforma-se em monossulfoaluminato hidratado, com formato de placas hexagonais, (MEHTA e MONTEIRO, (2014); PAULON e KIRCHHEIN, (2011)).

Os aluminatos no geral podem se formar com a presença do cálcio, ferro, silício e magnésio compreendendo este grupo de menor expressão (CINCOTTO, (2011)).

- ***Poros***

Os poros são considerados como parte da pasta de cimento, tendo diversos tamanhos variando de menos 2,5nm a mais de 10.000nm. Classificados como: poros de gel, correspondente aos poros dos produtos de hidratação; e poros capilares, sendo os demais poros da pasta. Tendo ainda a classificação conforme o tamanho: microporos, abaixo de 2,5nm;

mesoporos, entre 2,5 e 50nm; e os macroporos, acima de 50nm (PAULON E KIRCHHEIN, (2011)).

2.2 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS EM MATERIAIS CIMENTÍCEOS

2.2.1 Generalidades

A nanotecnologia é o estudo de manipulação da matéria numa escala atômica e molecular com dimensões entre 1 e 100 nm (10^{-9} e 10^{-7} m). Este ramo das ciências permite a manipulação da estrutura dos materiais e a interferência nas características físicas e químicas dos mesmos.

Conforme as normas BSI-PAS 71:2005 e ASTM E2456-06: os materiais nanométricos são aqueles que possuem pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros (100 nm).

O refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nano objetos permite o aumento das superfícies de contato e a reatividade (GLEIZE, (2007); SANCHEZ e SOBOLEV, (2010)). O controle da matéria na escala nanométrica abre enormes perspectivas na possibilidade de criar materiais, dispositivos e sistemas com novas funções e propriedades (GLEIZE, (2007)). O avanço da nanotecnologia permite à engenharia civil aperfeiçoamento e avanço tecnológico de suas matérias primas proporcionando melhorias, por exemplo, nos aços estruturais, polímeros, vidros e nos materiais cimentícios (GLEIZE, (2006) apud BATISTON, (2007)). Utilizando a nanotecnologia, a estrutura fundamental dos materiais pode ser modificada para melhorar as propriedades do produto final elaborado (SINGH, et al., (2013)).

Melhoria da coesão, diminuição da fluência, redução da fissuração nas primeiras idades, aumento simultâneo da resistência e da ductilidade, aumento da velocidade de ganho de resistência, melhoria do desempenho do cimento, aumento da durabilidade e multifuncionalidade são alguns exemplos que ilustram o papel crítico que a nanotecnologia pode ter em áreas que foram identificadas como limitantes do uso de materiais cimentícios (GLEIZE, (2007)).

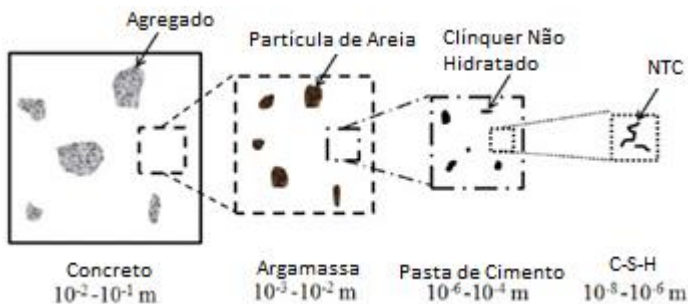
VERAS-AGULHO, et al., (2009), declararam que o uso de nanopartículas é responsável pelo maior grau de hidratação dos compostos cimentícios e que o grau de hidratação está relacionado com a dispersão das nanopartículas, sendo que quanto maior a dispersão das nanopartículas no composto maior será o grau de hidratação do mesmo.

LI, et al., (2005) e PACHECO-TORGAL, et al., (2013) resumem os efeitos da adição de nanopartículas em materiais cimentícios em:

1. a média de dimensões das partículas compondo o diâmetro do gel de C-S-H é aproximadamente de 10nm, as nanopartículas podem preencher os vazios da estrutura do C-S-H densificando a pasta de cimento;
2. nanopartículas atuam como agentes de nucleação, contribuindo para o desenvolvimento da hidratação do cimento Portland;
3. nanopartículas, tais como de nanossilica, reagem com os cristais de Ca(OH)_2 produzindo C-S-H extra. Além disso, as nanopartículas agem como núcleos na pasta de cimento o que faz com que o cristal de Ca(OH)_2 seja menor.

CHAN e ANDRAWES, (2009) apresentaram um esquema da estrutura dos materiais cimentícios, da macro para a nano escala, observando o campo de atuação dos nanomateriais na nanoescala, representado pelo nanotubos de carbono, conforme figura 6.

Figura 6-Estrutura multiescala em materiais cimentícios.



Fonte: CHAN e ANDRAWES (2009).

O desenvolvimento de equipamentos com alto poder de resolução, tal como o microscópio de força atômica, permitiram a observação e a medição das características físicas, químicas e mecânicas de materiais na

nanoescala. Para análise das propriedades mecânicas na nanoescala o ensaio pioneiro é o de nanoindentação (SANCHEZ E SOBOLEV, (2010)).

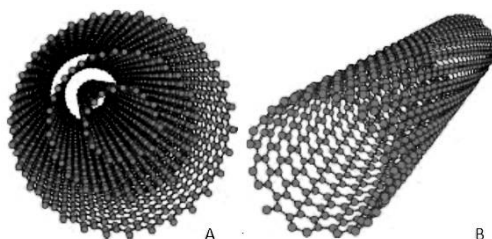
PACHECO-TORGAL, et al., (2013) relatam que algumas estimativas prevêm que os produtos e serviços relacionados com a nanotecnologia podem alcançar a marca de 1.000.000 milhões de euros/ano a partir de 2015.

2.2.2 Nanotubos de Carbono

Em 1991, Sumio Iijima observou a existência de uma nova família de carbono com estruturas tubulares formadas por várias camadas de grafeno, que em um primeiro momento os chamou de “needles” ou em português “agulhas”, sendo hoje denominados de nanotubos de carbono (NTC). Dois anos depois foram descobertos os nanotubos de única camada, ordenados e definidos.

Os NTC se dividem em nanotubos de múltiplas camadas, que são formados por duas ou mais camadas de grafeno, figura 7-A; e nanotubos de única camada, que são formados por apenas uma camada de grafeno, figura 7-B.

Figura 7 –Representação esquemática de: (A) um nanotubos de múltiplas camadas; (B) um nanotubos de única camada.



Fonte: CAPAZ e CHANCHAM (2003).

NING, et al., (2004), os nanotubos de carbono são estruturas obtidas pela ordenação de átomos de carbono na forma de minúsculos tubos. As propriedades físicas e químicas singulares possibilitam a utilização destes materiais em várias áreas, desde a formação de

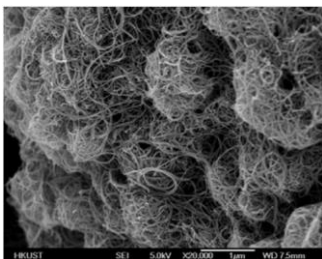
nanocircuitos até o reforço de matrizes em materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos.

Os métodos de síntese são variados e estão em constante evolução. Entre os métodos mais utilizados destacam-se os métodos de descarga de arco elétrico, ablação por laser e CVD (deposição química de vapor). IJIMA, (1991), descobriu os NTC utilizando uma evaporação por descarga de arco elétrico, método similar ao utilizado na síntese do fullereno².

O método de ablação por laser é semelhante ao de arco elétrico, porém utiliza um laser para evaporar o eletrodo de grafite. O método CVD utiliza um gás como fonte de carbono, este processo utiliza menor quantidade de energia, permite maior controle no procedimento, produção mais homogênea e com maior pureza (BATISTON, (2007)).

Os NTC podem ser vistos individualmente através de microscópios eletrônicos, conforme a micrografia mostrada na figura 8. Em grande quantidade, os nanotubos unem-se uns aos outros, formando aglomerados enovelados de um material que pode ser visto a olho nu com um aspecto de fuligem, conforme mostra a figura 9.

Figura 8—Micrografia MEV de um aglomerado de NTC de múltipla camada.



Fonte: PENG-CHENG, et al., (2010).

² Fullereno é uma família de formas elementares do carbono. Consistem em uma superfície curva e oca. O exemplo mais conhecido de fullereno é o C₆₀ que possui arranjo espacial lembrando uma bola de futebol.

Figura 9-Aspecto dos NTC vistos a olho nu.



Fonte: autora.

A ligação química dos NTC é composta inteiramente da ligação sp^2 carbono-carbono. Esta estrutura de ligação é mais forte do que a ligação sp^3 encontrada na estrutura do diamante, oferecendo portanto aos NTC elevadas propriedades mecânicas, sendo superiores às dos outros materiais conhecidos atualmente ((YAKOBSON, et al., (2001) e REICH, et al., (2004)).

Com relação às propriedades mecânicas dos NTC não há consenso exato, mas os resultados teóricos e experimentais mostram módulo de Young maior que 1,2 TPa e resistência à tração entre 50-200 GPa (QIAN, et al., (2002)).

Os NTC tem elevada resistência teórica, sendo 100 vezes maior do que a do aço, embora seu peso específico seja de apenas um sexto o do aço. A capacidade de deformação elástica é de 12%, ou seja, 60 vezes maior que a do aço. Além disso, o comportamento elétrico dos NTC pode variar de acordo com a tensão mecânica aplicada (LI et al, (2005)).

Em termos de propriedades elétricas e térmicas os NTC têm grande potencial para aplicações em condutores térmicos, armazenamento de energia, adesivos condutores e em materiais de interface térmica (PENG-CHENG, et al., (2010)).

Na tabela 1, mostra-se a comparação das propriedades físicas dos diferentes materiais a base de carbono. Onde destaca-se o potencial dos NTC nas propriedades de condutividade elétrica e térmica com baixa densidade e desprezível coeficiente de expansão térmica (PENG-CHENG, et al., (2010)).

Tabela 1 – Comparativo das propriedades físicas dos materiais de carbono.

Propriedade	Grafit e	Diam ante	Fuller eno	NTC- Parede simples	NTC- Parede múltipla
Peso Específico (g/cm ³)	1,9- 2,3	3,5	1,7	0,8	1,8
Condutividade Elétrica (S/cm)	4000	10 ⁻² - 10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Mobilidade Eletrônica (cm ² /Vs)	2,0x10 ⁴	1800	0,5 - 6	~10 ⁵	10 ⁴ -10 ⁵
Condutividade Térmica (W/mK)	298	900- 2320	0,4	6000	2000
Coefficiente de Expansão Térmica (K ⁻¹)	-1x10 ⁻⁶	(1~3) x10 ⁻⁶	6,2x10 ⁻⁵	desprezível	desprezível
Estabilidade Térmica ao ar (°C)	450- 650	<600	~600	>600	>600

Fonte: PENG-CHENG, et al., (2010).

PENG-CHENG, et al., (2010) também comparou a densidade dos NTC com diferentes fillers, conforme mostrado na tabela 2.

Tabela 2 – Comparativo das propriedades físicas de fillers³.

Tipo de Fino	Dimensão Média de Partícula	Densidade(g/c m3)
Al2O3 partícula	Ø100µm	4
Fibra de Carbono	Ø5µm x 200µm	2,25
Nanopartícula de Ouro	45µm de comprimento e 7,5nm de espessura	2,2
Nanotubos de Carbono	Ø12nm x 20µm	1,8

Fonte: PENG-CHENG, et al., (2010).

Como desvantagens de sua aplicação, os NTC apresentam problemas de dispersão do material na matriz de cimento (LI et al, (2005); CAPAZ e CHACHAM, (2003); BATISTON, (2007); SANCHEZ e INCE, (2009); KONG, et al., (2012)); problemas de interação dos NTC

³ GNP - nanopartícula de ouro.

com a matriz de cimento (LI, et al., (2005)); e alto custo, dificultando a incorporação em materiais de construção civil (MAKAR e CHAN, (2009)).

Em relação ao manuseio dos NTC, devem-se ter cuidados para evitar a contaminação por vias respiratórias, principal rota de entrada das nanopartículas no organismo (SILVA, (2008)), e pela absorção ao contato com a pele. Não são sabidas as consequências do manuseio de NTC, porém segundo YAMASHITA e YOSHIOKA, (2012), recentes estudos indicaram que os nanotubos de carbono induziram lesões mesotelioma em ratos de uma maneira semelhante às induzidas pelo amianto. Por isto, há necessidade do uso de EPI's principalmente luvas, máscaras e guarda-pós adequados para evitar e/ou minimizar o contato com as nanopartículas.

2.2.2.1 Métodos de funcionalização⁴/dispersão

Resultados significativos com a incorporação dos NTC em matrizes cimentícias é observado quando há homogênea dispersão dos NTC na matriz de cimento e interação NTC/matriz. Devido a alta área superficial e alta hidrofobicidade dos nanotubos ocorre a aglutinação dos mesmos, prejudicando a dispersão homogênea e o desempenho nas matrizes cimentícias. A qualidade da ancoragem dos NTC na matriz de cimento influencia na eficiência das transferências de tensão e na melhoria das características dos materiais compósitos (LI, et al., (2005); BATISTON, (2007) e KONG, et al., (2012)).

A dificuldade de dispersão dos NTC é devida às forças de Van Der Waals que ocasionam a aglomeração e consecutiva dificuldade de distribuição na matriz (SANCHEZ e INCE, (2009)).

Os métodos utilizados para a dispersão dos NTC são variados mas os mais comuns são a sonicação ultrassônica dos NTC com aditivos dispersantes ou dos NTC que foram previamente funcionalizados. No geral, a funcionalização consiste em enxertar moléculas específicas na

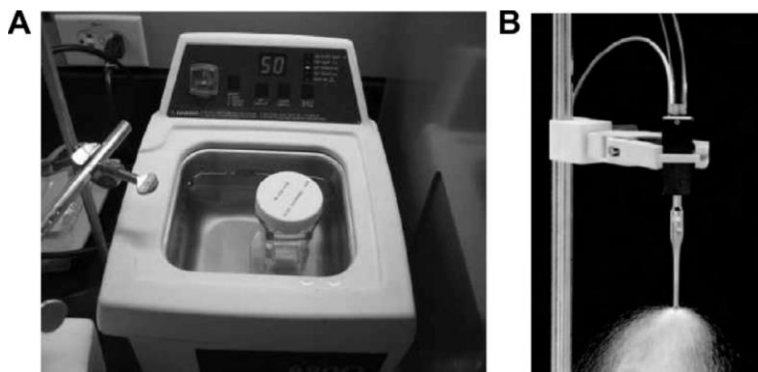
⁴ Funcionalização – 1- Ato de tornar funcional. 2- Procedimento químico em que os nanomateriais são submetidos para tornarem-se aptos ao uso. O processo químico altera a superfície do nanomaterial para promover a interação deste com o meio.

superfície dos nanotubos. O método mais utilizado consiste na exposição do NTC a banhos ácidos gerando o enxerto de grupos de ácidos carboxílicos na superfície dos NTC. A mistura ácida de maior eficiência é composta pelo ácido nítrico e o ácido sulfúrico na proporção 1:3, respectivamente. Método utilizado por LI, et al., (2005); BATISTON, (2007); OSORIO, (2008); MELO, (2009); entre outros.

Segundo LI, et al., (2005), a presença de grupos de ácidos carboxílicos na superfície dos NTC induz reações químicas da interface NTC/matriz aumentando a eficiência do reforço. No entanto, isso ainda não foi comprovado.

A dispersão pode ser realizada com o auxílio de agitadores ultrassônicos de banho e agulha ou sonda (figura 10), esse último sendo mais potente e, consequentemente, mais eficiente para desaglomerar nanomateriais.

Figura 10 –Equipamentos de ultrassonicação: (A) banho; (B) agulha ou sonda.

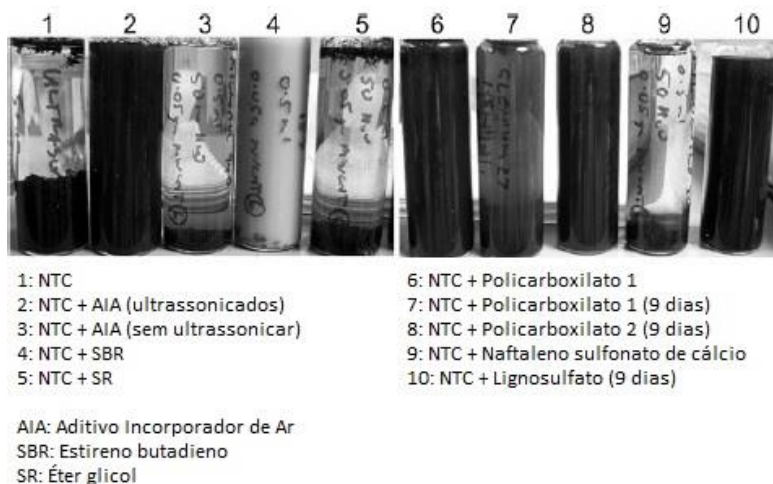


Fonte: LU, et al., (1996), ilustrado em PENG-CHENG, (2010).

CWIRZEN, et al., (2009), estudaram a dispersão dos NTC com ultrassonicação em água durante 2 min. a 50Hz, após isto adicionou superplastificante a base policarboxilato e ultrassonicou por mais 30 segundos. Foi observado que a dispersão apenas com o uso da ultrassonicação não seria suficiente, pois “imediatamente após o termino da ultrassonicação ocorria a reaglomeração dos NTC devido à atração de Van Der Waals”. Com o emprego do aditivo superplastificante obteve-se uma mistura uniforme e estável durante 2 horas com subsequente processo de sedimentação dos NTC.

COLLINS, et al., (2012), estudaram a influência de diferentes aditivos químicos na dispersão dos NTC. Conforme mostrado na figura 11, constata-se que os aditivos: incorporador de ar com processo de ultrassonicação (2), policarboxilato (6 e 8) e lignosulfato (10) foram os que apresentaram melhor desempenho na estabilização da dispersão dos NTC na água. Em relação à fluidez e resistência à compressão de pasta de cimento Portland, o melhor desempenho foram das amostras com o aditivo a base de policarboxilato.

Figura 11 -Influência do tipo de aditivo na dispersão dos NTC em água.



Fonte: COLLINS, et al, (2012).

MENDOZA, et al., (2013), utilizaram em seus estudos aditivos químicos superplastificantes para obter a dispersão dos NTC. Concluíram que ambientes alcalinos ricos em Ca(OH)_2 , produto da hidratação do cimento Portland, afetam a estabilidade das dispersões de NTC gerando aglomeração devido à interação entre o NTC e o meio alcalino.

BANDYOPADHYAYA, et al., (2002), estudaram a estabilização de NTC em soluções aquosas composta por um polissacarídeo composto em 70-80% de arabinogalactana. As soluções contendo 0,5% a 15% de NTC, em massa de água, foram sonicadas por 15-20 min com 43 kHz e depois de 3 meses de descanso a mistura ainda apresentava suspensão estável dos NTC.

MAKAR E CHAN, (2009), utilizaram para dispersão dos NTC isopropanol com agitação ultrassônica por 2 horas e posterior remoção do solvente por dessecação em sistema a vácuo. Foi observada aceleração da hidratação do C_3S , quando comparada à amostra referência, atribuída a ação do NTC como agente de nucleação.

KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a) e (2010b), realizaram uma pré mistura de NTC, superplastificante e água com agitação ultrassônica com 0,048% e 0,08% de NTC em relação a massa de cimento, utilizaram energia de 1.900-2.100 J/min em ciclos de 20 s, não gerando o sobreaquecimento das suspensões. Estimaram a dispersão dos NTC na pasta a partir da correlação entre a resistência à compressão e micrografias MEV. O mesmo procedimento de mistura foi utilizado por METAXA, et al., (2013) com nanofibras de carbono em percentual de 0,048% em relação a massa de cimento. Observaram aumento da resistência a flexão das pastas de cimento Portland em 25 e 32% (KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a); METAXA, et al., (2013)), redução de 30-40% da retração autógena (KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010b)), e aumento do módulo de Young KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a) e (2010b); METAXA, et al., (2013)).

MENDOZA, et al., (2013), avaliaram a olho nu solução aquosa de superplastificante e NTC dispersos por agitação ultrassônica e observaram que com 40.000J e amplitude de 20% obtiveram a melhor dispersão após 24 horas de repouso.

Energias de agitação ultrassônica muito baixas não conseguem efetivamente dispersar os NTC, porém energias elevadas resultam em dois efeitos sobre a dispersão das nanofibras: desembaraça mecanicamente os aglomerados de nanofibras e rompe as nanofibras individuais reduzindo a proporção diâmetro/comprimento (METAXA, et al., (2013) e MENDONZA, et al., (2013)).

Segundo PENG-CHENG, (2010), “os danos causados nos NTC comprometem as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos e em situações extremas, as camadas de grafeno são totalmente destruídas e os NTC são convertidos em nanofibras de carbono amorfo”.

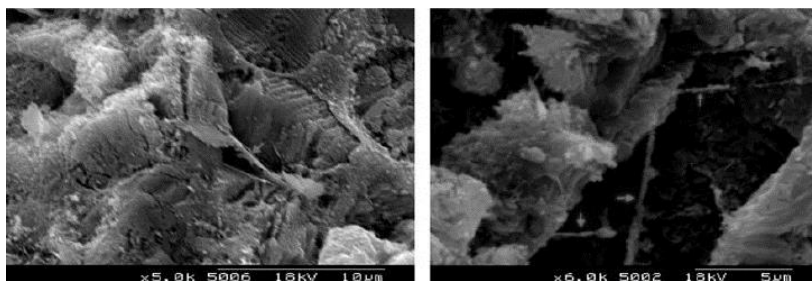
Com relação à metodologia de dispersão mecânica do NTC, os estudos de BANDYOPADHYAYA, et al., (2002); CWIRZEN, et al., (2009); MAKAR E CHAN, (2009); KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a) e (2010b); COLLINS, et al., (2012); METAXA, et al., (2012);

MENDONZA, et al., (2013), METAXA, et al., (2013) e MENDONZA, et al., (2014), basearam-se na dispersão mecânica dos NTC com emprego de aditivos superplastificantes, na maioria a base de policarboxilatos, e uso da agitação ultrassônica. Obtendo resultados positivos com relação à dispersão do NTC em soluções aquosas, avaliadas visualmente, e em matrizes cimentícias com ganho de resistência mecânica à compressão e/ou flexão, aumento do módulo de Young, redução da absorção de água, redução de retração autógena, etc. Indicando que esta metodologia é eficiente para a dispersão dos NTC.

2.2.2.2 Efeito da incorporação de NTC em matrizes cimentícias

LI et al., (2005), observaram que a utilização de 0,5% de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido sulfúrico e nítrico, na proporção 1:3, em argamassas aumentou a resistência à compressão em até 19% e a resistência à flexão em até 25%. Conforme a figura 12, concluíram que os NTC funcionaram como “pontes” entre nanoporos e nanofissuras permitindo uma redistribuição de tensões na matriz quando há solicitação.

Figura 12 - Micrografia MEV de NTC em matriz de cimento.



Fonte: LI, et al., (2005).

Através da porosimetria por intrusão de mercúrio foi observado que amostras com NTC apresentaram redução da porosidade e do volume total de poros. Com 0,5% de NTC em relação a massa de cimento, a porosidade total e o volume de poros com diâmetro superior a 50 nm são, respectivamente, cerca de 64% e 82% menor do que a formulação de referência. Concluíram que a adição de NTC promove compostos

compactados, o que levará ao aumento da resistência mecânica do compósito, LI et al., (2005).

LI, et al., (2007), observaram em microscopia que os NTC tratados com H_2SO_4 e HNO_3 foram cobertos por C-S-H, justificando assim a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios. E concluíram que tanto os NTC tratados com H_2SO_4 e HNO_3 como os não tratados diminuíram consideravelmente a resistividade elétrica e melhoraram as propriedades mecânicas dos compósitos de cimento, porém os NTC tratados proporcionaram maior efeito nas propriedades mecânicas, enquanto que os não tratados têm um maior efeito na redução da resistividade elétrica.

BATISTON, (2007), estudou a incorporação de NTC em argamassas e obtiveram ganhos de 5% e 22% com adição de até 0,50% de NTC na resistência à compressão e à tração, respectivamente.

MELO, (2009), obteve aumento de 34% e 14% na resistência à flexão e no módulo de deformação aos 28 dias, respectivamente, com adição de 0,30% de NTC em argamassas. Acima desse teor não houve ganho significativo.

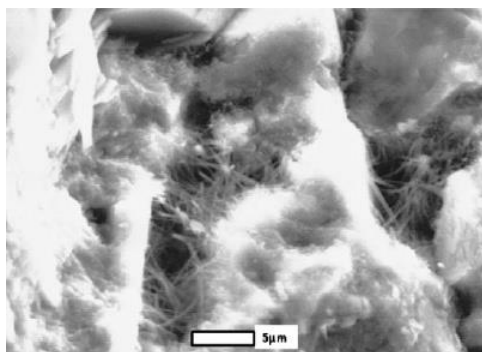
MAKAR E CHAN, (2009), observaram através de medidas de calor de hidratação do cimento Portland que o uso do NTC acelerou a reação de hidratação do C_3S . Através de micrografia MEV concluíram que o NTC atuou como agente de nucleação local para os produtos de hidratação do C_3S e foi revestido por C-S-H.

LUO, et al., (2009), utilizaram cinco surfactantes separadamente e em conjunto em uma solução aquosa dispersa com uso de ultrassom para aumentar a solubilização e dispersão dos NTC para incorporação em matrizes cimentícias. A combinação de dodecil-benzeno-sulfonato de sódio e Triton X-100 na proporção de 3:1, em massa, apresentou a melhor dispersão dos NTC. A microscopia mostrou que os NTC formam uma rede estável e em comparação com a mistura de referência, a mistura com os NTC apresentou aumento de 29% na resistência à flexão, 21% na resistência à compressão e de duas ordens de grandeza na condutividade elétrica. As melhorias foram atribuídas à “distribuição uniforme e estável dos NTC com solução adequada e método de dispersão ultrassônica”.

MUSSO, et al., (2009), estudaram a influência da incorporação de 0,5% de NTC, em massa de cimento, no comportamento mecânico de argamassas e obtiveram aumento de até 34% na resistência à flexão.

CWIRZEN, et al., (2009), estudaram a adição de pequenos percentuais de NTC em pastas de cimento, cerca de 0,006 a 0,042% em massa de cimento, e obtiveram redução da resistência mecânica, apesar das imagens de MEV, de uma amostra fraturada, apresentarem boa dispersão dos NTC na matriz cimentícia, figura 13.

Figura 13 - Micrografia MEV do NTC em uma pasta de cimento fraturada.



Fonte: CWIRZEN, et al., (2009).

KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a), estudaram o reforço mecânico de pastas de cimento com incorporação de 0,048% e 0,08% de NTC, em relação a massa de cimento, e observaram 25% de aumento da resistência à flexão e redução da porosidade.

Em outro estudo de KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010b), foi observado além do aumento da resistência à flexão e redução da porosidade, também o aumento do módulo de Young e a redução de 30-40% da retração autógena em pastas de cimento. Observando que o “NTC pode aumentar a quantidade de C-S-H de alta rigidez e reduzir sua porosidade”.

MELO E MARINHO, (2010), estudaram a adição de nanomateriais, por eles chamados de nanoaditivos. Utilizaram NTC, nanossílica e nanoalumina, separadamente, em 0,1 e 0,2% em relação a massa de cimento. Observaram aumento da resistência à compressão para

todas as formulações com 0,1% de nanoaditivos quando comparadas a referência.

LUDVIG et. al, (2011), estudaram a técnica de síntese do NTC e NFC diretamente nos grãos de clínquer e sílica ativa através do método CVD. Produziram argamassas com até 0,3% de NTC/NFC e 10% de sílica ativa, em relação a massa de cimento. Nos resultados observaram aumento de 88,3 e 14,1% da resistência à compressão e flexão, respectivamente, com a síntese do NTC/NFC em clínquer. E 39,6 e 8,7% de aumento da resistência à compressão e flexão, respectivamente, na síntese do NTC/NFC em sílica ativa.

MELO, et al., (2011), estudaram argamassas com adição de NTC, tratados em ácido nítrico, nos teores de 0,30; 0,50 e 0,75% em relação a massa de cimento, e uso de dois aditivos: um com base naftaleno combinado com policarboxilato e outro com melamina. Os resultados mostraram ganhos de até 12%, 36% e 14,3% para a resistência à compressão, flexão e módulo de elasticidade, respectivamente, e redução de até 22% da porosidade para a formulação com menor teor de NTC e aditivo naftaleno combinado com policarboxilato.

METAXA, et al., (2013), observaram em pastas de cimento aumento de 32% da resistência à flexão e aumento do módulo de Young com adição de 0,048%, em massa de cimento, de nanofibras de carbono.

A tabela 3 apresenta a síntese dos principais resultados obtidos na literatura consultada. A faixa de teores de NTC usados em matrizes de cimento Portland varia entre 0,005% e 2% (SANCHEZ E INCE, (2009)). No entanto, há uma observação comum em alguns estudos (MELO, (2009); KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010); MORSY, et al., (2011)) que mostram que os percentuais favoráveis para o uso do NTC são inversamente proporcionais a quantidade dos mesmos adicionados à matriz.

Na tabela 3, observa-se a faixa ótima de teor de adição de NTC, para ganhos de resistência mecânica em matrizes cimentíceas, entre 0,02 e 0,5% em relação à massa de cimento.

Tabela 3 – Resumo do referencial bibliográfico - NTC.

Referência	Teor de NTC (%)	Material Relação a/c	Resistência à Compressão	Resistência à Flexão	Observações
LI, et al. (2005)	0,50 %	Argamassas a/c=0,45	Aumentou 19% (52 p/ 62 MPa)	Aumentou 25% (6,7 p/ 8,4 MPa)	Redução da porosidade em cerca de 64% e do volume dos poros em cerca de 82%.
BATISTO N (2007)	até 0,5%	Argamassas a/c=0,45	Aumentou 26% (13,5 p/ 17 MPa)	Aumentou 8% (3,8 p/ 4,1 MPa)	-
CWIRZE N, et al. (2009)	0,006 à 0,042 %	Pastas de cimento a/c=0,3 e 0,25	Diminuiu 43% (80 p/ 45 MPa)	Diminuiu 40% (3,1 p/ 1,9 MPa)	-
LUO, et al (2009)	0,20 %	Pastas de cimento a/c=0,4	Aumentou 30% (32,5 p/ 42 MPa)	Aumentou 35% (3 p/ 4MPa)	Aumentou duas ordens de grandeza na condutividade elétrica.
SANCHEZ E INCE (2009)	0,005 % a 2% de NFC	Pastas de cimento a/c=0,365 e 0,45	Não alterou	Aumentou 60% (1,3 p/ 2,1MPa)	Com uso de sílica ativa.
KONSTAGDOUTO S, et al. (2010a)	0,048 % e 0,08 %	Pastas de cimento a/c=0,5	Não foi medido	Aumentou 20% (5,5 p/ 6,5 MPa)	Redução da porosidade, aumento do módulo de Young e redução de 30-40% da retração autógena.
MELO, et al. (2011)	0,3; 0,5; 0,75 %	Argamassas a/c=0,48	Aumentou até 22% (30,6 p/ 37 MPa)	Aumentou 34% (2,4 p/ 3,3 MPa)	Aumentou 14,3% o módulo de Young e reduziu 22% a porosidade.
MORSY, et al. (2011)	0,02 %	Argamassas a/c=0,5	Aumentou 40% (44 p/ 62 MPa)	Não foi medido	-
YAZDAN BAKHSH, et al., (2012)	1% de NFC	Pastas de cimento a/c=0,25 e 0,4	Não foi medido	Aumentou 38% (9,9 p/ 13,6 MPa)	Aumentou 14% o módulo de Young.
METAXA, et al. (2013)	0,048 % de NFC	Pastas de cimento a/c=0,5	Não foi medido	Aumentou 27% (5,5 p/ 7 MPa)	Aumentou 40% o módulo de Young.
MENDOZA, et al. (2014)	0,08 % e 0,008 %	Argamassas a/c=0,4	Não alterou	Não alterou	Com uso de nanossílica.

2.2.3 Nanossílica

A nanossílica é composta por pequenas partículas de SiO_2 amorfo com uma superfície hidroxilada. O tamanho das partículas pode variar entre 1 e 500 nm. Devido à elevada área superficial específica, a nanossílica constitui um material silicioso altamente reativo (BJORNSTROM, et al., (2004)).

A influência importante da nanossílica na matriz cimentícia é seu tamanho e a sua reação com a portlandita formando o C-S-H que melhora o desempenho mecânico da pasta de cimento hidratada (SENFF, (2009)).

2.2.3.1 Métodos de dispersão da nanossílica

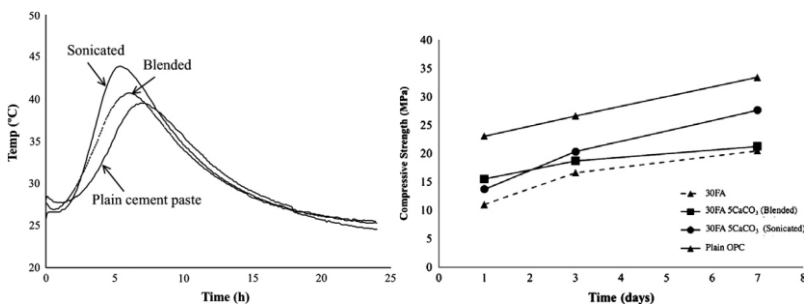
Da mesma forma que o NTC, a nanossílica tem problemas de dispersão em compósitos cimentícios que resultam na redução de seu desempenho na matriz cimentícia.

KAWASHIMA, et al., (2012), compararam a influência da adição de nanossílica, nanoargila e nanocarbonato de cálcio em misturas realizadas com o auxílio da agitação ultrassônica e liquidificador doméstico com 0,06%, em peso de água, de superplastificante a base de policarboxilato. Na figura 14-A, pode-se avaliar os resultados de calorimetria das pastas de cimento com 5% de nanoCaCO_3 e na figura 14-B, os resultados de resistência a compressão das pastas de cimento com 5% de nanoCaCO_3 e 30% de cinza volante. Os autores concluíram que a ultrassonicação melhorou as misturas de nanoCaCO_3 nos casos estudados.

RODRÍGUEZ, et al., (2012a), ultrasonicaram uma suspensão de sílica ativa em meio aquoso por 15min na potência máxima de 600W e frequência de 20kHz num banho gelado para evitar atingir uma temperatura superior a 40°C, evitando a evaporação de água. Houve um aumento de 26% da resistência à compressão e refinamento da estrutura dos poros em mais de 20% nos poros maiores de 10 μm , comparando com a argamassa de cimento onde a sílica ativa adicionada não foi dispersada com ultrassonicador.

Figura 14 –(A) – Resultados de calor de hidratação comparando a ação da adição de 5% de nanoCaCO_3 e o uso de sonicação ultrassônica; (B) – resultados de

resistência à compressão comparando a ação da adição de 5% de nanoCaCO₃ e o uso de sonicação ultrassônica.



Fonte: KAWASHIMA, et al., (2012).

Em outro estudo de RODRÍGUEZ, et al., (2012b), foi utilizado o processo de ultrassonicação para a dispersão de 5 tipos de sílica ativa, com diferentes tamanhos médios de partícula. Com o processo de ultrassonicação obtiveram um maior volume de partículas de menor tamanho, ou seja, o tratamento com energia de ultrassom dispersou os aglomerados de sílica ativa resultando em um material com menor granulometria.

2.2.3.2 Efeito da incorporação de nanossílica em matrizes cimentícias

Em 2004, BJORNSTROM, et al., afirmavam que ainda não havia sido confirmado se a maior velocidade de hidratação do cimento na presença de nanossílica é devido a reatividade química mediante a atividade pozzolânica ou pela nucleação heterogênea devido a área superficial. Ainda segundo os autores a nanossílica coloidal acelera a dissolução da fase C₃S e antecipa a formação da fase ligante do C-S-H.

PORRO, et al., (2005), citados por PACHECO-TORGAL, et al., (2013), relataram que o uso de nanossílica aumentou a resistência à compressão de pastas de cimento e destacaram que o fenômeno não foi devido a reação pozzolânica, pois a quantidade de hidróxido de cálcio consumido foi muito baixa, e sim pelo aumento da quantidade de compósitos de sílica que contribuem para uma microestrutura mais densa.

QING, et al., (2007), compararam a performance da nanossílica com a sílica ativa (SA) em pastas de cimento Portland. Os resultados mostraram que a nS e a SA influenciam na consistência da pasta e no processo de hidratação do cimento, porém a nS resultou em uma pasta mais rígida e acelerou o processo de hidratação quando comparada a pasta com SA e a pasta referência. A resistência à compressão foi maior com a adição de nS, especialmente nas primeiras idades.

SENN, et al., (2009), estudaram a influência da nanossílica nas propriedades no estado fresco de pastas e argamassas de cimento. Foi mostrado que a nanossílica alterou características das argamassas frescas devido ao ganho de coesão da mistura e redução da água disponível para a mistura. Com adição de 2,5% de nS ocorreu aumento em 157% na tensão de escoamento, aumento de 3,6% da viscosidade plástica e redução de 19,6% do escoamento no ensaio de mini-slump. Com a adição de nS o início de pega e a temperatura máxima de hidratação foram antecipados 60% e 51,3%, respectivamente, quando comparados com argamassas referências. A incorporação de ar aumentou 79% e a densidade aparente diminuiu 2,4% com adição de nanossílica.

GIVI, et al., (2010), estudaram a influência do tamanho da nanossílica na resistência à compressão, flexão e dureza de concretos. Utilizaram nanossílicas de 15 e 80 nm, em percentuais de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, e observaram que os melhores resultados nas primeiras idades foram obtidos com as partículas de 15 nm, porém aos 90 dias de cura os melhores resultados foram observados com 80 nm. Reportaram também que os melhores resultados foram obtidos com o uso de 1 e 1,5% das nanossílica de 15 e 80 nm, respectivamente.

NAZARI, et al., (2011), incorporou até 5% de nanossílica de 15nm em pastas de cimento Portland com 1% de superplastificante a base de policarboxilato obtendo melhoria nas resistências à compressão e flexão.

BERRA, et Al., (2012), incorporaram nanossílica de 10 nm em pastas de cimento nos percentuais de 0,8 e 3,8 em massa de cimento. E relataram que “a nanossílica produz uma notável redução na trabalhabilidade, devido à interação instantânea com a fase líquida da mistura cimentícia, com formação de gel caracterizado pela alta capacidade de retenção de água” e que “a adição retardada de parte da água a mistura mostrou ser uma forma efetiva de reduzir o efeito da nanossílica na redução da trabalhabilidade da mistura”; salientaram também que a “adição instantânea do superplastificante a água antes do

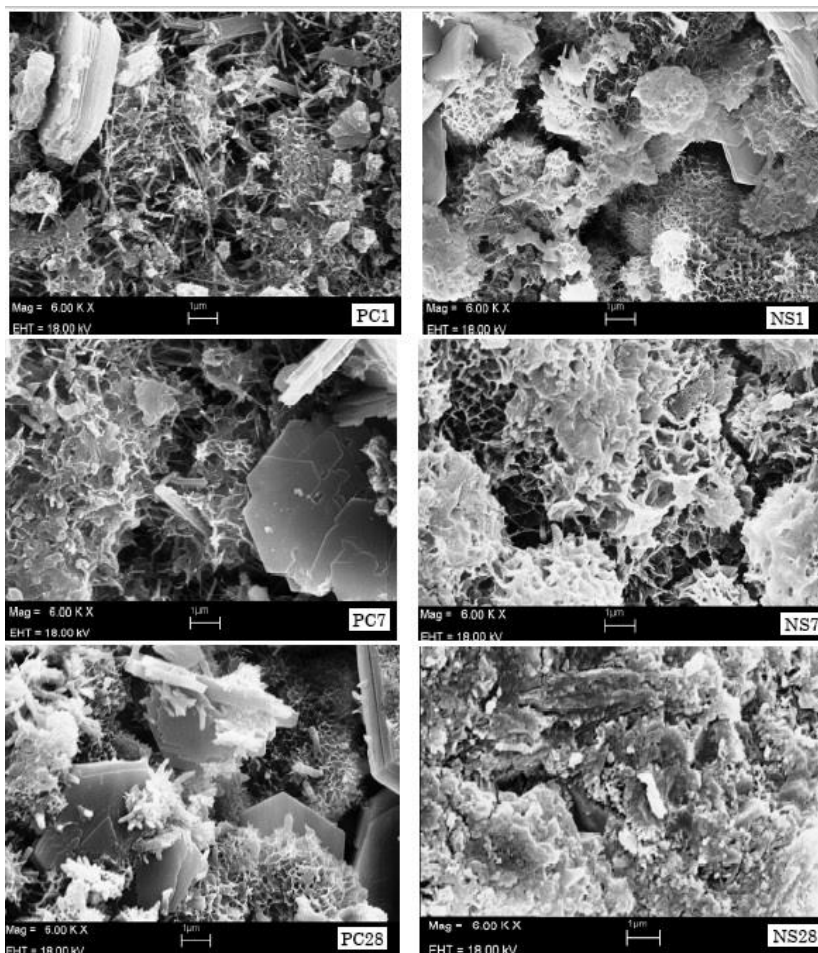
cimento é desaconselhável, pois o superplastificante reduz a reatividade da nanossílica”. Nos resultados o estudo apresentou redução da porosidade das pastas de cimento, mas sem aumento da resistência à compressão.

HOU, et al., (2012), e MADANI, et al., (2012), estudaram a influência da nanossílica na hidratação de pastas de cimento pozolânicos e observaram que a hidratação inicial foi acelerada resultando em aumento da resistência inicial.

KONG, et al., (2012), estudaram a influência da nanossílica na microestrutura e nas propriedades de pastas e argamassas endurecidas; relataram aumento de 6,8% da resistência à compressão em argamassas quando comparadas com a referência e refinamento dos poros das pastas de cimento endurecida.

SINGH, et al., (2012), estudaram a adição de nanossílica de 100nm em percentuais variando de 0,25 a 5% em pastas de cimento. Obtiveram aumento de 64% da resistência à compressão com um dia de idade e 35% aos 28 dias de idade em comparação com a referência e observaram que a nanossílica teve uma reação pozolânica muito maior do que a provocada pela sílica ativa devido à alta área superficial de suas nanopartículas. Na figura 15, pode-se observar uma micrografia MEV com os estágios de hidratação das formulações referência e com nanossílica nas idades de 1, 7 e 28 dias onde vê-se o progresso da hidratação das pastas e a maior densidade das pastas com nanossílica.

Figura 15– Micrografias MEV da formulação referência (PC) e da com adição de nanossílica (NS) nas idades de 1, 7 e 28 dias.



Fonte: SINGH, et al., (2012).

SINGH, et al., (2012), justificam a importância do uso da nanossílica pelo fato da mesma melhorar o desempenho dos materiais cimentícios controlando a degradação do C-S-H em relação ao processo de lixiviação do cálcio.

KONG, et al., (2013), estudaram a influência de dois tipos de nanossílica, a ativa e a precipitada, nas propriedades da pasta de cimento Portland fresca. Os ensaios feitos em viscosímetro rotativo e calorímetro semi-adiabático mostraram, respectivamente, que a adição da nanossílica precipitada tem maior influência no comportamento reológico e velocidade de hidratação do que o tipo ativa. O fato da nanossílica precipitada apresentar aglomerações maiores do que a nanossílica ativa implica que a aceleração da hidratação do cimento pode não estar correlacionada com o efeito de nucleação. Usando termogravimetria foram medidas as propriedades de absorção de cálcio da nanossílica, precipitada e ativa, confirmando que o efeito de aceleração da hidratação é provavelmente causado pela rápida absorção de cálcio da nanossílica.

BOSQUE, et al., (2013), estudaram a hidratação do C_3S e a estrutura do C-S-H na presença de nanossílica. Concluíram que a nanossílica acelerou a hidratação do C_3S em todas as temperaturas de hidratação ensaiadas, 25°C, 40°C e 65°C.

As micros e nanos partículas de sílica têm efeito de enchimento, preenchendo os espaços vazios entre os grãos de cimento. Conseguem-se com baixo consumo de água, misturas densas, pouco porosas e com maior resistência. SINGH, et al., 2013 afirmam que além do efeito físico a nanossílica tem reatividade pozolânica que é maior em comparação com sílica ativa.

Ainda de acordo com SINGH, et al., (2013), a hidratação do cimento pode ser acelerada pela adição de nanossílica. Quando a nanossílica é adicionada aos grãos de cimento e a água aumenta a concentração de H_2SiO_2 que reage com o Ca^{2+} disponível constituindo um adicional de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Estas partículas de C-S-H estão distribuídas na água entre as partículas de cimento e servem como sementes para a formação da fase mais compacta do C-S-H. A formação da fase de C-S-H não é limitada a superfície do grão também ocorrendo nos poros. A formação de grandes quantidades de sementes provoca a aceleração da hidratação do cimento.

Entre todos os nanomateriais, a nanossílica é o material mais utilizado no cimento e concreto para melhorar o desempenho, por causa da sua reatividade pozolânica além do efeito de enchimento dos poros. Devido ao rápido desenvolvimento da infraestrutura, são necessários compósitos cimentícios para desenvolver alta resistência, durabilidade, sustentabilidade e que respeitem o meio ambiente. No caso da aplicação

da nanossílica em concreto satisfaz estes parâmetros acima mencionados (SINGH, et al., (2013)).

A quantidade ideal de nanossílica para concreto ou pasta de cimento não deve ser fixada com uma determinada porcentagem padrão. Ela dependerá do tipo e tamanho médio da partícula. Sendo assim, deve-se estabelecer a relação entre a quantidade ideal e as características da nanossílica utilizada (SINGH, et al., (2013)).

SINGH, et al., (2013), enumeram os benefícios do desenvolvimento de concretos de alto desempenho a base de nanossílica:

1. redução do consumo de cimento e com isto a proteção do meio ambiente;
2. resistência a cargas maiores e com isto estruturas mais esbeltas e com menor consumo de concreto;
3. rápida construção, pelo fato da alta resistência inicial do concreto;
4. maior durabilidade, menor custo de manutenção e reparo;
5. construções de concreto sustentável.

No entanto, devido à elevada área superficial, as partículas de nanossílica agem como sítios de nucleação acelerando a hidratação do cimento Portland, portanto, o calor da reação de hidratação também será maior nestes compósitos, podendo aumentar o risco de fissuras de origem térmica (SINGH, et al., (2013)).

A tabela 4 apresenta uma síntese dos principais resultados obtidos na literatura consultada.

Tabela 4 – Resumo do referencial bibliográfico - Nanossílica.

Referência	Teor de NS (%)	Material Relação a/c	Resistência à Compressão	Resistência à Flexão	Observações
QING, et al., (2007)	1 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,22	Aumentou 40% (61 p/ 86 MPa)	Aumentou 88% (5,8 p/ 10,9 MPa)	Alterou consistência e início e fim de pega.
SANCHEZ E INCE, (2009)	0,005 a 0,5%	Pastas de cimento a/c=0,365 e 0,45	Não alterou	Não alterou	Com uso de NTC.
GIVI, et al., (2010)	0 a 2%	Argamassas a/c=0,4	Aumentou 24% (42,3 p/ 52,4 MPa)	Aumentou 55% (4,7 p/ 7,3 MPa)	-
NAZARI, et al., (2011)	0 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,4	Aumentou 77% (31 p/ 55 MPa)	Aumentou 57% (4,2 p/ 6,6 MPa)	-
BERRA, et al., (2012)	0,8 e 3,8%	Pastas de cimento a/c=0,5	Não alterou	Não foi medido	Observada redução da porosidade.
HOU, et al., (2012)	0 a 5%	Argamassas a/c=0,5	Não alterou	Não foi medido	-
SINGH, et al., (2012)	0,25 a 5%	Pastas de cimento a/c=0,3 a 0,33	Aumentou 35% (54 p/ 73 MPa)	Não foi medido	Resistência a compressão 64% maior no 1º dia.
KAWASHIMA, et al., (2012)	2,25 e 5%	Argamassas a/c=0,55	Diminuiu 32% (48 p/ 33 MPa)	Não foi medido	-
KONG, et al., (2012)	0,25 a 1%	Pastas e argamassas a/c=0,3	Aumentou 12,5% (48 p/ 54 MPa)	Não foi medido	Observado refinamento dos poros.
RODRIGUEZ, et al., (2012)	5, 10 e 20%	Argamassas a/c=0,3	Aumentou 26% (32 p/ 38 MPa)	Não foi medido	Reduziu em 20% a porosidade.
HOU, et al., (2013)	0 a 5%	Argamassas a/c=0,5	Aumentou 35% (23 p/ 31 MPa)	Não foi medido	Observada redução da consistência.
QUERCIA, et al., (2014)	0,5%	Argamassas a/c=0,45	Aumentou 12% (78,2 p/ 87,7 MPa)	Aumentou 21,5% (4,5 p/ 5,5 MPa)	-

Em resumo, os teores de nanossílica adicionada à matriz, na tabela 4, observa-se o uso entre 0,005 a 20%, em relação à massa de cimento. Apesar de SINGH, et al., (2013), afirmar que não há percentual ideal no uso da nS é possível observar que valores entre 1% e 5%, em relação a

massa de cimento, apresentam os maiores ganhos de resistências mecânicas das matrizes cimentíceas.

2.2.4 Interação de NTC e Nanossílica

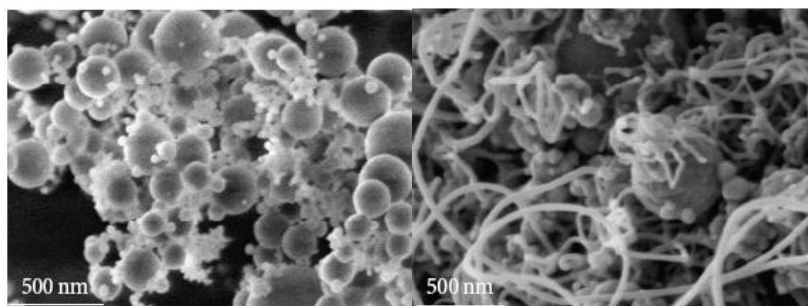
No cenário científico atual são raros os estudos que utilizam simultaneamente o NTC e a nanossílica em compósitos cimentícios, a seguir listam-se alguns estudos pesquisados.

CHUNG, (2005), estudou argamassas com fibras de carbono, sílica ativa e cinco diferentes aditivos orgânicos. Avaliou a qualidade da dispersão dos nanomateriais através da resistência a tração e resistividade elétrica das argamassas. As formulações continham 0,35% de fibras de carbono com e sem adição de sílica ativa, 15% em massa de cimento. Houve um aumento de até 15% da resistência a tração e redução de até 20% da resistividade elétrica com o uso de sílica ativa e aditivo orgânico a base de látex indicando, segundo a autora, uma melhoria da dispersão das fibras de carbono nestas condições.

SANCHEZ E INCE, (2009), estudaram a incorporação de nanofibras de carbono, em 2% em massa, e sílica ativa em pastas de cimento Portland. Nos resultados não observaram alteração da resistência mecânica, mas um refinamento dos poros e que a sílica ativa facilitou a interação entre as nanofibras de carbono e o cimento hidratado devido ao seu pequeno tamanho de partícula.

MUDIMELA, et al., (2009), propõem sintetizar nanotubos e nanofibras de carbono pelo método convencional CVD em superfícies de partículas de sílica, de 100 nm a 2 µm. Através de micrografias MEV, conforme mostrado na figura 16, observaram NTC sintetizados de diâmetros de 10-50 nm a 600°C, e 12-20 nm a 750°C com comprimento máximo de 15 µm, e nanofibras com cerca de 30 nm de diâmetro e 3 µm de comprimento a 550°C. Salientam que “as partículas de sílica cobertas por NTC e NFC são utilizadas para introduzir os nanomateriais no concreto”.

Figura 16– Micrografias MEV da síntese do NTC sobre nanossílica a 600°C.



Fonte: MUDIMELA, et al., (2009).

MORSY, et al., (2011), utilizaram nano metacaulim (NMK) e NTC em argamassas. Os resultados mostraram a sinergia entre estes nanomateriais indicada pelo aumento em 29% da resistência à compressão. Concluíram que o NMK melhorou a interação interfacial entre o NTC e a matriz de cimento devido ao seu pequeno tamanho de partícula facilitar a dispersão do NTC. Espera-se que este fenômeno também seja observado com a incorporação da nanossílica simultânea ao NTC na matriz cimentícia.

YAZDANBAKHS, et al., (2012), estudaram pastas com adição de 1% de NFC e 20% de sílica ativa dispersas com 1,42% de aditivo superplastificante a base de policarboxilato e ultrassonicação. A formulação com NFC e sílica ativa obteve aumento de 45%, 7% e 54% da resistência à flexão, módulo de Young e resiliência, respectivamente, quando comparada a formulação com sílica ativa.

MENDOZA, et al., (2014), estudaram em argamassas a ação simultânea de NTC, com 0,08 e 0,008%, e NS, com 7,5%, e relação a/c de 0,4. A mistura de nanomateriais foi dispersada em sonicador com aditivo superplastificantes e os corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência à compressão e à flexão nas idades de 1 e 3 dias. Obtiveram resultados significativos apenas na formulação com uso de nanossílica, atribuindo tal fato a possível reaglomeração dos NTC nas primeiras idades do processo de hidratação.

2.3 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRAFIA

A importância do uso da nanotecnologia é evidenciada com os avanços técnicos e científicos em diversas áreas tendo maiores perspectivas de criação de materiais, dispositivos, sistemas, etc. O refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nano objetos permite o aumento das superfícies de contato e a reatividade (GLEIZE, (2007); SANCHEZ e SOBOLEV, (2010)). Utilizando a nanotecnologia, a estrutura fundamental dos materiais pode ser modificada para melhorar as propriedades do produto final elaborado (SINGH, et al., (2013)).

Os nanomateriais mais estudados em compostos cimentícios, nanotubos de carbono e nanossílica, foram unidos neste estudo por acreditar-se que a nanossílica promoverá maior dispersão do NTC e aumento da interação NTC/matriz resultando em um melhor desempenho mecânico, fato observado no estudo de MORSY, et al., (2011).

De acordo com a revisão bibliográfica observou-se a faixa de teores de NTC usados em matrizes de cimento Portland, entre 0,001% (SANCHEZ E INCE, (2009)) e 2% (COLLINS, et al., (2012)). No entanto, há uma observação comum em alguns estudos (MELO, (2009); KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010); MORSY, et al., (2011)) onde os percentuais favoráveis para o uso do NTC são inversamente proporcionais a quantidade dos mesmos adicionados à matriz. Assim, fixou-se os teores de NTC, para ganhos de resistência mecânica em matrizes cimentícias, em 0,05 e 0,1% em relação à massa de cimento.

Para a nanossílica, os teores adicionados à matriz estão entre 0,005 e 20%, em relação à massa de cimento. Apesar de SINGH, et al., (2013), afirmarem que não há percentual ideal no uso da nS é possível observar que valores entre 1% e 5%, em relação a massa de cimento, apresentam os maiores ganhos de resistência mecânica das matrizes cimentícias. Assim, fixou-se os teores de 1 e 2% em relação à massa de cimento para a adição de nanossílica.

A relação a/c foi estabelecida em 0,26 e 0,4; a primeira visando promover menor heterogeneidade na matriz. Porém é sabido que a relação a/c é inversamente proporcional a resistência mecânica; e a matriz cimentícia com alta resistência à compressão dificulta a observação da ação dos nanomateriais o que fez a a/c ser modificada para 0,4.

A metodologia para dispersão dos nanomateriais foi estabelecida com o uso de ultrassonicação e superplastificante a base de policarboxilato adaptada das metodologias utilizadas por KONSTAGDOUTOS, et al., (2010a) e (2010b); COLLINS, et al., (2012); METAXA, et al., (2012) e (2013); MENDOZA, et al., (2013). Parâmetros adotados para a dispersão dos nanomateriais: 0,4% de superplastificante em relação a massa de cimento, energia de 40.000 J, amplitude de 50% e duração total de 6 min em ciclos de aplicação de 20 s, seguidos de 20 s de repouso para evitar superaquecimentos.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Cimento Portland

O cimento Portland utilizado no estudo foi definido pelo baixo percentual de adições minerais e pela disponibilidade no mercado próximo a instituição. Foi usado o CP II F-32 da marca Itambé com as especificações físico-químicas mostradas nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5–Características químicas do cimento Portland.

Componentes	Composição % em massa
Al ₂ O ₃	4,19
SiO ₂	17,9
Fe ₂ O ₃	2,91
CaO	61,17
MgO	4,04
SO ₃	2,69
Perda Fogo	4,81
CaO Livre	1,29
Res. Insol.	0,96

Fonte: ITAMBÉ, (2013).

Tabela 6–Características físicas do cimento Portland.

Controle	Média	Un.
Expansão à Quente	0,50	Mm
Início Pega	03:20	h : mm
Fim Pega	04:00	h : mm
Blaine	3.300	cm ³ /g
Massa específica	3,11	g/cm ³
Retido na peneira #200	1,90	%
Retido na peneira #325	9,50	%
Resistência à Compressão		
1 dia	16,1	MPa
3 dias	30,7	MPa
7 dias	37,6	MPa
28 dias	41,7	MPa

Fonte: ITAMBÉ, (2013).

3.1.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono utilizados neste estudo foram adquiridos da empresa Cheap Tubes, Inc. com as especificações mostradas na tabela 7.

Tabela 7–Características do NTCs.

Densidade (g/cm ³)	Ø externo (nm)	Comprimento (µm)	Fator de forma	Pureza (%)	Área Específica (m ² /g)
1,5-1,9	8-15	10-50	666-6250	95	> 233

Fonte: Cheap Tubes, Inc., (2013).

Estes NTCs foram sintetizados a partir da técnica de CVD, fornecidos em forma de pó seco e de acordo com o fabricante, os principais contaminantes são o ferro, seguido pelo carbono amorfo, com concentrações próximas a 4,3 e 3,0%, respectivamente.

3.1.3 Nanossílica em Pó

A nanossílica em pó foi adquirida da empresa Nanostructured and Amorphous Materials Inc. e não apresenta proporção atômica de Si para O de 1:2, sendo SiO_x, x=1,2-1,6. As especificações da nanossílica são mostradas nas tabelas 8 e 9 e o espectro de DR-X na figura 17.

Tabela 8–Características da nanossílica.

Densidade (g/cm ³)	Ø externo (nm)	Área Específica (m ² /g)	Pureza (%)
2,2-2,6	15	640	99,5

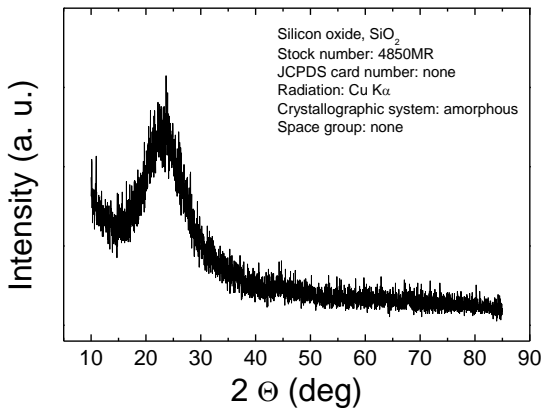
Fonte: Nanostructured and Amorphous Materials Inc., (2013).

Tabela 9 – Impurezas da nanossílica.

Componentes	Quantidades (%)
Al	< 0,002
Fe	< 0,001
Ca	< 0,002
Mg	< 0,001
Cl	< 0,001

Fonte: Nanostructured and Amorphous Materials Inc., (2013).

Figura 17 – Espectro de DR-X da nanossílica.



Fonte: Nanostructured and Amorphous Materials Inc., (2013).

3.1.4 Aditivo Superplastificante

Foi utilizado um aditivo superplastificante a base de policarboxilato, TEC-FLOW 8000 da marca RheoSet, com o intuito de melhorar a trabalhabilidade da mistura, reduzir a relação a/c e facilitar a dispersão dos NTC na matriz. As principais características físicas do aditivo estão descritas na tabela 10.

Tabela 10– Características físicas do aditivo superplastificante a base de policarboxilato.

Propriedades	
Estado físico	Líquido
Cor	Amarelo turvo
Densidade (g/cm ³)	1,10 +/- 0,02
pH	5,5 +/- 1,0
Sólidos (%)	40

Fonte: RheoSet, (2013).

3.1.5 Água

A água utilizada nos experimentos foi proveniente da rede pública de abastecimento de água da cidade de Florianópolis – SC. Antes de utilizada nas formulações ela passou pelo processo de deionização.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Formulações Ensaaiadas

Com base no referencial bibliográfico, resumido nas tabelas 3 e 4, foram observados os percentuais favoráveis para o uso de NTC, a partir do percentual 0,005% de NTC é correto afirmar que quanto menor o teor adicionado à matriz maior o ganho de resistência mecânica; e nS, onde os maiores ganhos de resistência mecânica ocorreram com teores entre 1 e 5%. Assim, as formulações foram definidas de acordo com nomenclatura mostrada na tabela 11.

As formulações foram moldadas em três diferentes condições:

Primeiramente, acreditava-se que com menores relações a/c observaria-se com maior facilidade a ação dos nanomateriais, portanto os

primeiros ensaios foram realizados com $a/c=0,26$ e 0,4% de aditivo superplastificante em relação a massa de cimento. Porém na prática foi observado o oposto e na bibliografia confirmou-se que a maioria dos estudos utilizavam a/c de 0,4 a 0,5. Assim realizou-se a segunda condição para as formulações moldadas com $a/c=0,4$ sem uso de superplastificante, pois esse já não era mais necessário com a nova relação a/c .

A terceira condição de ensaio objetivava reduzir as diferenças de consistência que há entre as formulações realizando com $a/c=0,4$ e percentuais de aditivos variáveis para manter a consistência das pastas constantes entre as formulações.

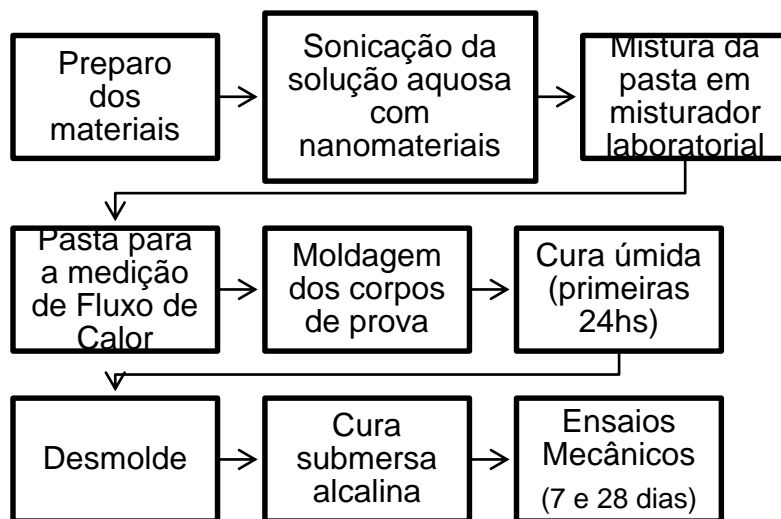
Tabela 11– Nomenclatura adotada na dissertação.

Nomenclatura adotada	Teor de NTC (% em massa de cimento)	Teor de NS (% em massa de cimento)
Referência	-	-
0,05NTC2NS	0,05	2
0,1NTC2NS	0,10	2
0,1NTC1NS	0,10	1
0,05NTC1NS	0,05	1
0,1NTC	0,10	-
0,05NTC	0,05	-
1NS	-	1
2NS	-	2

O preparo das formulações ocorreu em sala climatizada com temperatura de 23 ± 1 °C.

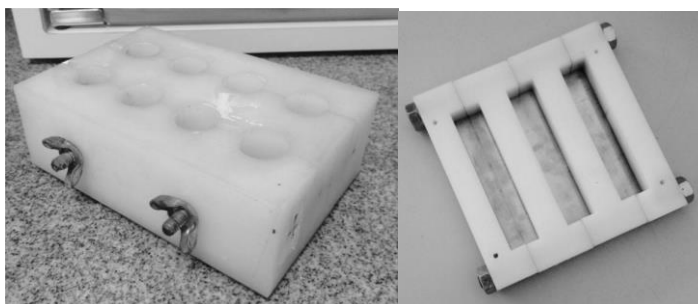
O procedimento seguiu os passos mostrados na figura 18.

Figura 18 –Fluxo dos Procedimentos.



Foram utilizados corpos de prova de formato cilíndrico com dimensões de 20 x 40 mm e com formato prismático com dimensões de 20 x 20 x 100 mm, conforme ilustrado na figura 19 (A) e (B).

Figura 19 – Moldes de corpos de prova (A) 20x40mm cilíndricos e (B) 20x20x100mm prismáticos, respectivamente.



(A)

(B)

3.2.2 Método de Dispersão dos Nanomateriais

Com base no referencial bibliográfico e observações feitas a partir de experimentos preliminares, foram adaptadas as metodologias de dispersão ultrassônica de KONSTA-GDOUTOS, et al., (2010a) e (2010b); COLLINS, et al., (2012); METAXA, et al., (2012) e (2013); e em especial de MENDOZA, et al., (2013).

Sendo assim foram adotados os seguintes parâmetros para a dispersão dos nanomateriais em processo de ultrassônico: energia de 40.000J, amplitude de 50% e ciclos de aplicação de 20s seguidos de 20s de repouso durante um período total de 6 min.

A água deionizada, os nanomateriais e o superplastificante são colocados em um Becker e submetidos ao ultrassom simultaneamente. Este processo causa um aquecimento considerável da mistura, chegando a 60°C. Para evitar a influência deste fator, o processo de dispersão era realizado em banho de água gelada, figura 20. Resultando em uma mistura com temperatura final de 22 ± 1 °C.

Logo após o término desta etapa, a mistura é acrescentada ao cimento e a pasta obtida é homogeneizada em misturador laboratorial durante 3 min em velocidade de 15Hz, equivalente a 440rpm. Após, os corpos de prova são moldados e colocados em cura úmida por 24 horas. Após as 24 horas de cura úmida os corpos de prova são desmoldados e submetidos a cura submersa até a realização dos ensaios mecânicos aos 7 e 28 dias.

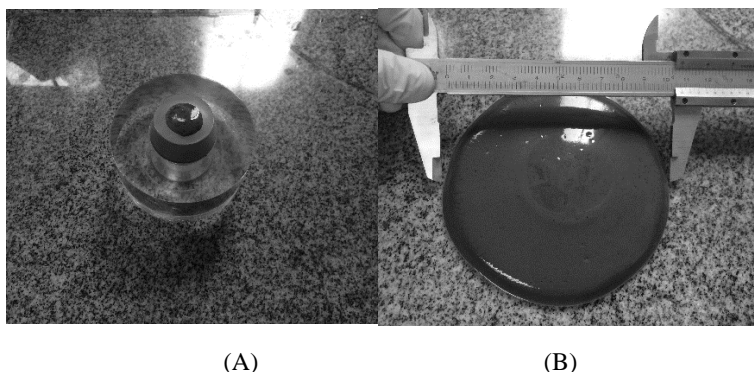
Figura 20 – Dispersão dos nanomateriais em banho de água gelada.



3.2.3 Ensaio de Mini Abatimento

O ensaio de mini abatimento baseou-se na técnica de KANTRO, (1980), que permite a comparação da consistência das pastas frescas entre diferentes formulações. Para realização do ensaio utiliza-se um mini slump, conforme figura 21 (A).

Figura 21 – Ensaio de Mini abatimento (A) pasta dentro do mini slump (B) pasta após a retirada do mini slump e medindo a abertura.



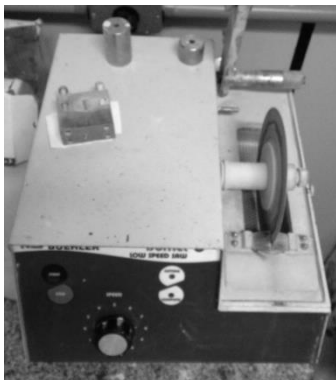
O ensaio inicia-se com a preparação da base de vidro, deve estar completamente limpa e nivelada. A base de vidro e o mini slump devem ser lubrificados, o mini slump é preenchido com pasta, conforme figura 21 (A), aplica-se 10 leves toques no topo do cone e nivela-se seu topo retirando o excesso de pasta. O mini slump é retirado e ao final de 1 minuto é medido o diâmetro da pasta que formou em cima da base de vidro, conforme figura 21 (B). Fazem-se 2 medidas do diâmetro em forma de “X” e o ensaio é repetido 3 vezes para cada formulação com intervalo entre as repetições máximo de 1min.

3.2.4 Ensaio de Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão baseia-se na norma NBR 7215/1997, porém foi realizado com 3 corpos de prova cilíndricos de 20 x 40 mm para cada idade, 7 e 28 dias.

Logo após a cura e antes de serem rompidos, os corpos de prova cilíndricos de altura inicial de 5 cm foram retificados para 4 cm em máquina de corte com disco diamantado (figura 22).

Figura 22 – Máquina de corte/retífica.



Durante o ensaio é utilizado sobre o corpo de prova uma rótula que reforça o paralelismo entre as faces do corpo de prova.

A taxa de carregamento utilizada para o ensaio à compressão foi de (2400 ± 200) N/s.

3.2.5 Ensaio de Resistência à Flexão

O ensaio baseia-se na norma BS EN 196-1:2005. Porém foi realizado com 3 corpos de prova prismáticos de 20 x 20 x 100 mm na idade de 7 dias.

A taxa de carregamento foi de (50 ± 10) N/s e o cálculo da resistência à flexão segue a equação 6.

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot l}{h \cdot b^2}$$

Equação 6

R_f = resistência à flexão, MPa;

F_f = carga de ruptura na flexão, N;

l = distância entre apoios, mm;

b = base da seção quadrada, mm;

h = altura da seção quadrada, mm.

3.2.6 Ensaio de medida do Módulo de Young

O ensaio para obtenção do módulo de Young foi desenvolvido no equipamento *Sonelastic* da empresa ATCP. O ensaio baseia-se na norma ASTM-E1876, sendo um ensaio não destrutivo que define os módulos elásticos a partir da frequência natural de vibração do material obtida pela técnica de excitação por impulso.

O princípio de funcionamento do *Sonelastic* é ilustrado na figura 23, o corpo de prova sobre suportes sofre um pequeno impulso mecânico, neste impulso o corpo de prova emite um som que é captado por um microfone, captador acústico. O som, resposta acústica, é composto pelas frequências naturais de vibração do material que são proporcionais aos módulos elásticos e sua amplitude decai de acordo com o amortecimento do material.

De acordo com a ASTM-E1876, corpos de prova com geometrias simples, exemplos: cilindros, placa, barra, etc., têm uma relação entre as suas frequências naturais de vibração com as suas dimensões, massa e módulos elásticos.

Sabendo-se a massa e as dimensões dos corpos de prova ensaiados pode-se calcular a partir da equação 7 o módulo de Young.

$$E = 0,9465 \cdot \left(\frac{m \cdot f_f^2}{b} \right) \cdot \left(\frac{L^3}{t^3} \right) \cdot T_1 \quad \text{Equação 7}$$

E = Módulo de Young Flexional para seção retangular, Pa;

m = massa da barra, g;

b = largura da barra, mm;

L = comprimento da barra, mm;

t = espessura da barra, mm;

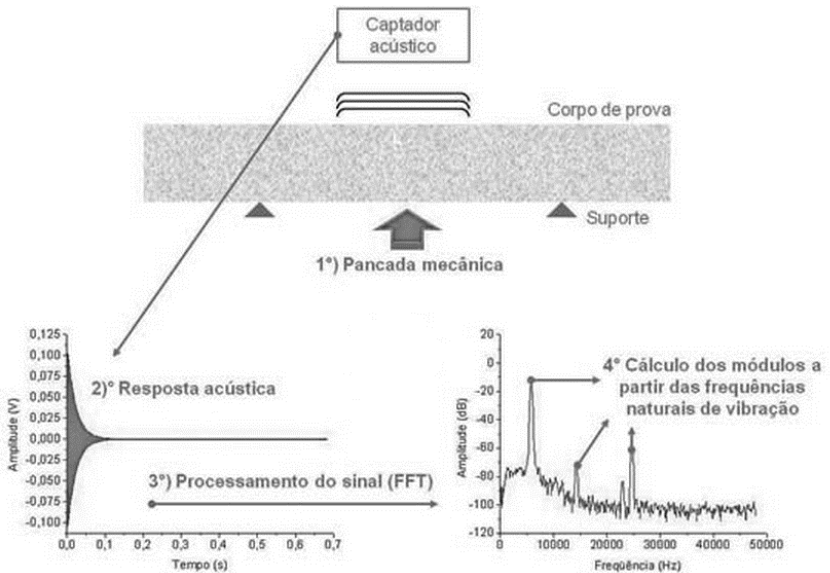
f_f = frequência fundamental para a barra em modo flexional (Hz);

T_1 = fator de correção, conforme mostrado na equação 8;

μ = razão de Poisson.

$$T_1 = 1 + 6,585 \cdot (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[\frac{8,340(1+0,2023\mu+2,173\mu^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000+6,338(1+0,1408\mu+1,536\mu^2) \cdot \left(\frac{t}{L}\right)^2} \right] \quad \text{Equação 8}$$

Figura 23- Princípio de funcionamento do Sonelastic.



Fonte: atcp.com.br, (2014).

O presente ensaio foi realizado com os corpos de prova do ensaio de resistência à flexão, antes de serem rompidos. Foram 3 corpos de prova de 20x20x100 mm e 3 leituras para cada corpo de prova realizadas na idade de cura de 7 dias.

3.2.7 Ensaio de Calorimetria por Condução

O ensaio de calorimetria por condução foi realizado para avaliar a influência dos nanomateriais no processo de hidratação do cimento.

O ensaio de calorimetria foi realizado em calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments). A temperatura dos ensaios foi ajustada a $22\pm1^{\circ}\text{C}$ e cerca de 10g de amostra foi utilizada para o ensaio.

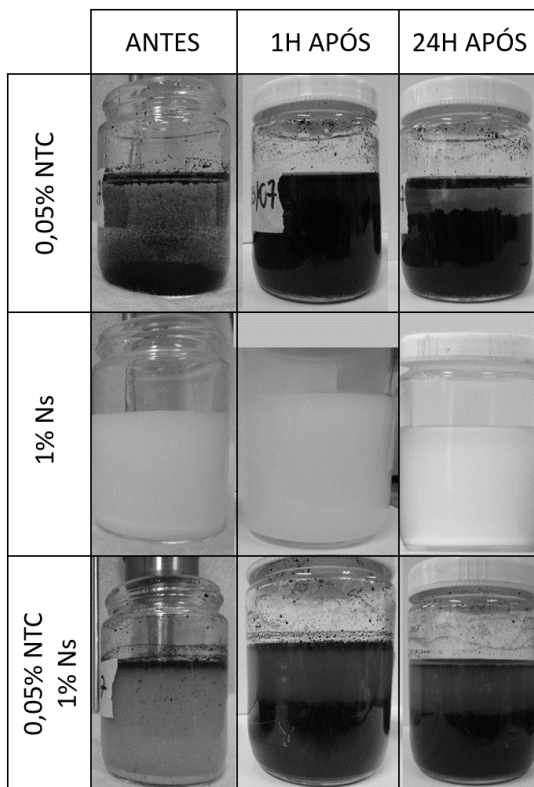
A temperatura inicial da pasta para o ensaio foi garantida com a realização do processo de sonicação em banho de água gelada, conforme comentado no item 3.2.2 e ilustrado na figura 20 do mesmo item.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 MÉTODOS DE DISPERSÃO DOS NANOMATERIAIS

No procedimento de dispersão dos nanomateriais foi observado a olho nú o comportamento da mistura antes e após a ação do sonicador. As misturas foram dispersadas em sonicador ultrassônico seguindo o procedimento descrito no item 3.2.2, Método de Dispersão dos Nanomateriais, com adição de 0,4% de aditivo superplastificante. Na figura 24, pode-se observar as soluções antes, após 1 hora e após 24 horas do término da sonicação.

Figura 24 – Análise dispersão dos nanomateriais.



Com a observação foi visto que os nanomateriais, principalmente o NTC, tem efeito reaglomerante logo após a agitação ser cessada. Efeito também observado no estudo de CWIRZEN, et al., (2009) e AZEVEDO, (2015).

Na figura 24, observa-se a decantação/reaglomeração dos NTC e da Nanossílica 1 e 24 horas após a sonicação. Sabendo-se disto, a sonicação tornou-se um processo individual para cada formulação realizado minutos antes da solução aquosa ser misturada ao cimento.

4.2 MINI ABATIMENTO

Na última condição de ensaio proposto fez-se a uniformização das consistências entre as formulações. Fixou-se a relação a/c em 0,4 e acrescentou-se percentagens crescentes de aditivo superplastificante a base de policarboxilato no intuito de manter a mesma consistência para todas as pastas. A consistência das pastas foi medida através do ensaio de mini abatimento repetido 3 vezes para cada formulação.

Com este ensaio determinou-se o percentual de aditivo utilizado em cada formulação para a uniformização das consistências. Os percentuais testados são apresentados na tabela 12. Encontram-se no Apêndice I os valores individuais medidos no ensaio de mini abatimento.

Tabela 12– Resultados média de mini abatimento.

Teor de Aditivo	0,05NTC	0,1NTC	1NS	0,05NTC 1NS	0,1NTC 1NS
0,00%	75,45mm	72,05mm	60,85mm	-	-
0,028%	90,10mm	86,75mm	-	-	-
0,055%	95,55mm	93,30mm	70,35mm	-	-
0,083%	107,30m m	102,90m m	-	-	-
0,1%	-	-	76,80mm	-	-
0,12%	-	-	84,55mm	80,85mm	77,00mm
0,16%	-	-	98,95mm	93,15mm	90,60mm
0,2%	-	-	110,15m m	106,45mm	102,85mm

Realizando o mini abatimento foi visto que os diferentes percentuais de NTC tem influência desconsiderável na consistência da

pasta por serem utilizados em pequenos percentuais. O mesmo não ocorre com a nanossílica que provocou grande perda da consistência, fato também observado nos estudos de SENFF, et al. (2009) e BERRA, et al. (2012).

Foi optado por trabalhar com a consistência média das pastas de 94 ± 4 mm. Esta consistência foi considerada a mais favorável para os processos de mistura e moldagem. Portanto determinou-se, de acordo com a tabela 12, que as formulações 0,05NTC e 0,1NTC usariam 0,055% de aditivo e as formulações de 1NS, 0,05NTC 1NS e 0,1NTC 1NS seriam fixadas com 0,16% de aditivo. Para comparação futura foram feitas uma formulação referência com 0,055% e outra com 0,16% de aditivo sem nanomateriais.

4.3 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

4.3.1 Resistência à Compressão

O efeito do NTC na resistência à compressão pode ser observado nas figuras 25 e 26. As formulações foram ensaiadas nas seguintes condições:

- $a/c=0,26$ e 0,4% de aditivo superplastificante em relação a massa de cimento, figura 25;
- $a/c=0,4$ sem uso de superplastificante, figura 26.

Figura 25- Resistência à compressão das formulações de pastas de cimento com NTC com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.

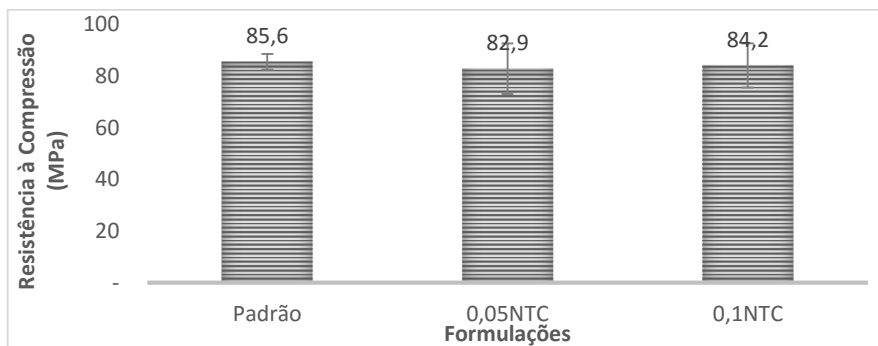
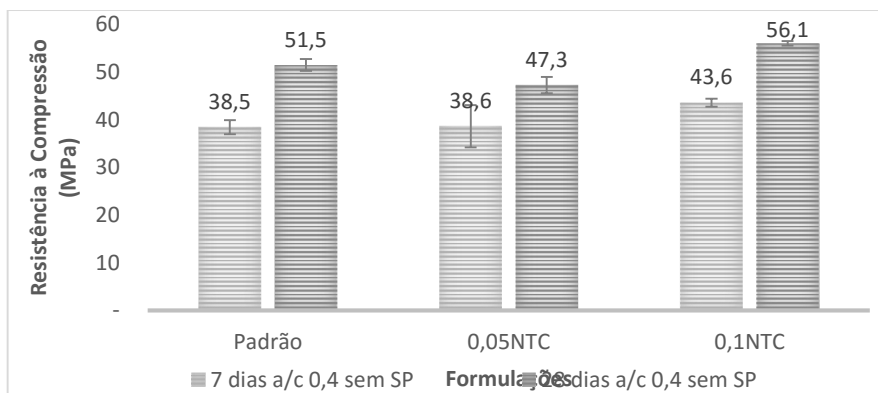


Figura 26- Resistência à compressão das formulações de pastas de cimento com NTC com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.



Conforme Comparação Múltipla de Médias e Análise de Variância (ANOVA) das formulações apresentadas nas figuras 25 e 26, (os resultados individuais encontram-se no apêndice II), pode-se afirmar com 95% de confiança que há influência da adição de NTC no aumento da resistência à compressão na condição de a/c 0,4 e sem uso de aditivo superplastificante para a idade de 28 dias, observa-se 8,8% de aumento da resistência à compressão para a formulação com adição de 0,1% de NTC. O mesmo fato não foi confirmado estatisticamente para as duas condições na idade de 7 dias.

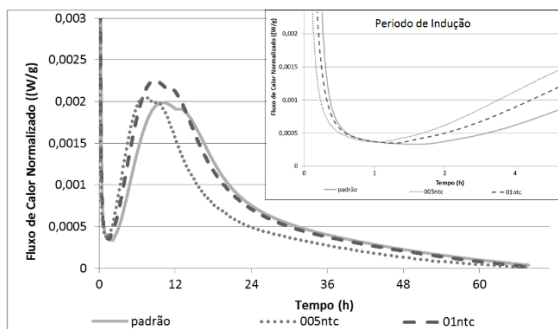
O intervalo de valores da resistência à compressão das formulações ensaiadas nas duas condições, a/c 0,26 com 0,4% de aditivo e a/c 0,4 sem uso de aditivo, são distintos. Com a redução da relação a/c proporcionalmente o ganho de resistência mecânica da matriz cimentícia (ISAIA, 2011; TUTIKIAN E HELENE, 2011), portanto este fato era esperado. Porém a ação da adição de NTC na matriz cimentícia é melhor evidenciada quando a formulação base apresenta menor resistência mecânica, fato também observado no estudo de Yazdanbakhsh, et al., (2012). Portanto, a condição que permitiu visualizar melhor a atuação do NTC, neste estudo, foi a condição com maior relação a/c, onde obteve-se ganhos de resistência à compressão confirmados estatisticamente.

4.3.2 Calorimetria por Condução

O efeito dos NTC na reação de hidratação do cimento foi avaliado com o ensaio de calorimetria por condução. As leituras foram realizadas por 68 horas em calorímetro Tam Air com as formulações da tabela 11 na condição de a/c=0,4 sem uso de superplastificante.

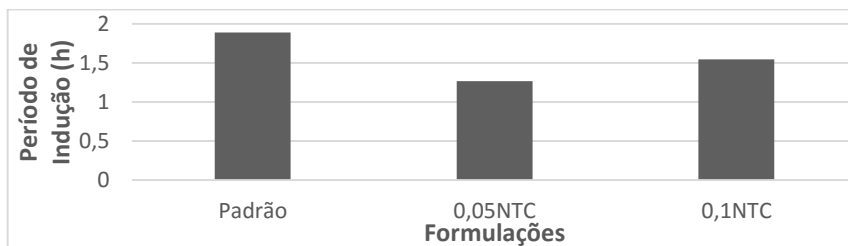
Nas curvas de fluxo de calor, figura 26, conforme abordado no item 2.1.1, figura 1 – Processo térmico da hidratação do cimento Portland (QUARCIONI, 2008), tiveram um pico inicial dado pelas dissoluções e precipitações iniciais, seguido pelo período de indução ou “dormente”. Após estas duas primeiras etapas ocorreu um crescimento do fluxo térmico onde compreende o período entre o início e fim de pega. Por fim há a redução da velocidade e fluxo de calor.

Figura 27- Fluxo de calor das formulações com NTC.



Observa-se, na figura 27, tempos menores da etapa de indução, até 44 min menor para a formulação de 0,05NTC, (detalhe na figura 27 e na figura 28) e picos maiores na terceira etapa do fluxo de calor das formulações com NTC quando comparado com a formulação padrão, apenas pasta. Estas formulações não tem uso de aditivo superplastificante não tendo interferência deste fator no processo de hidratação. Isso mostra que a adição dos nanomateriais influencia o processo de hidratação das pastas. Este comportamento pode ter sido resultado da ação dos nanomateriais como agentes de nucleação local devido a sua alta área superficial, fatores observados nos estudos de MAKAR E CHAN, (2009) e NAZARI, et al., (2011).

Figura 28- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NTC.



A figura 29 mostra que o coeficiente angular da reta das formulações com adição de NTC é maior do que o da formulação padrão podendo ser pela atuação dos NTC como agentes de nucleação local devido a alta área superficial.

Figura 29- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC.

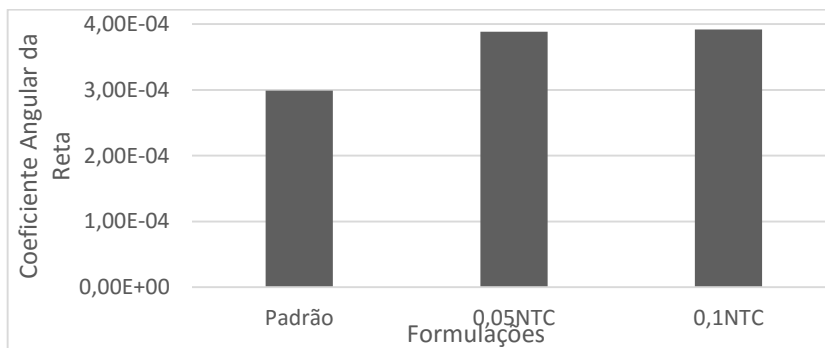


Figura 30- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NTC em função do tempo.

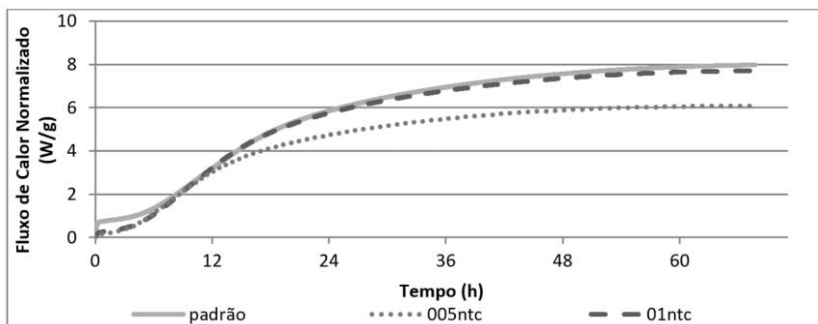
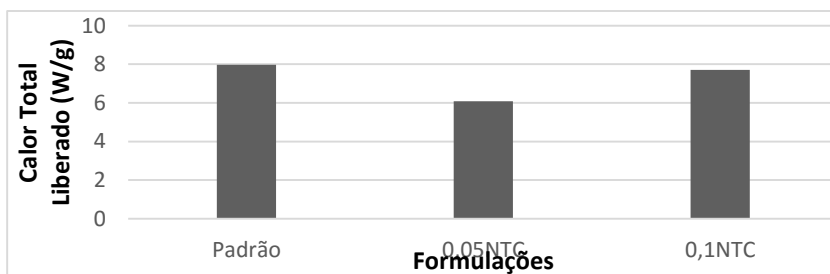


Figura 31- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NTC.



Nas figuras 30 e 31, tem-se as curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação ensaiada em função ao tempo e em função a cada formulação. As formulações com nanomateriais apresentaram menor liberação de calor total durante a hidratação. Principalmente na formulação 0,05NTC onde a liberação de calor foi cerca de 25% menor.

Os nanomateriais aceleraram o início e fim de pega das formulações e tiveram maior liberação de calor na terceira etapa do processo de hidratação, mas a soma total de calor liberado durante a hidratação das formulações com nanomateriais apresentaram menor liberação de calor. O mesmo fato também foi observado no estudo de MAKAR, (2009), também com NTC.

4.4 EFEITO DA INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA

4.4.1 Resistência à Compressão

O efeito da nanossílica na resistência à compressão pode ser observado nas figuras 32 e 33. As formulações foram ensaiadas nas condições:

- $a/c=0,26$ e 0,4% de aditivo superplastificante em relação a massa de cimento, figura 32;
- $a/c=0,4$ sem uso de superplastificante, figura 33.

Figura 32- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.

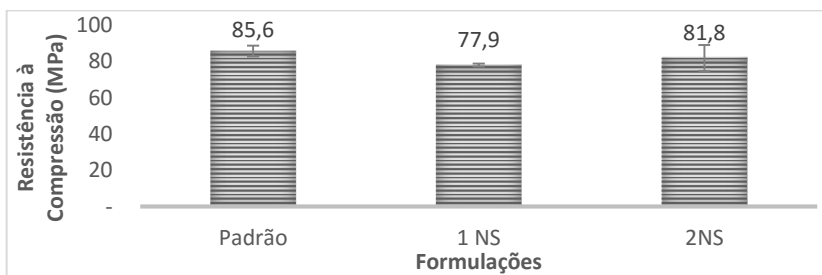
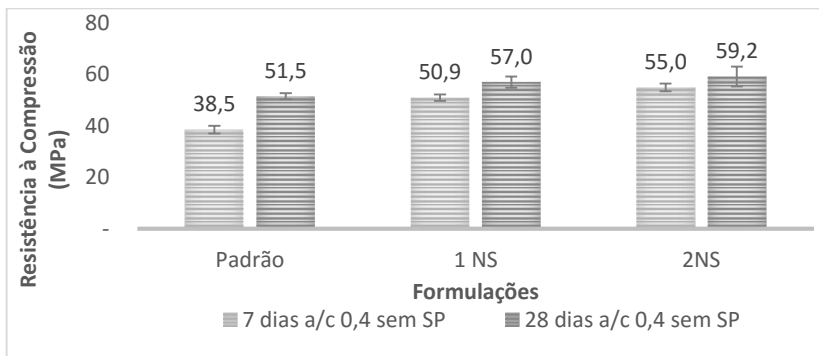


Figura 33- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NS com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.



As formulações, os resultados individuais encontram-se no apêndice II, têm influência da adição de nanossílica no aumento da

resistência à compressão na condição de a/c 0,4 e sem uso de aditivo superplastificante para as idades de 7 e 28 dias com confiança estatística de 95%. Observou-se aumento de 42,9% e 14,9% da resistência à compressão para a formulação 2NS para as idades de 7 e 28 dias, respectivamente. O mesmo fato não foi confirmado estatisticamente para a condição com a/c 0,26 e 0,4% de aditivo na idade de 7 dias.

Conforme comentado no item 4.3.1, a visualização do ganho de resistência mecânica com a adição de NTC é mais evidente e aparente na condição de ensaio com maior relação a/c.

4.4.2 Calorimetria por Condução

Foi aferida a interferência da incorporação da nanossílica no processo de hidratação das pastas cimentícias através do ensaio de calorimetria por condução. As leituras foram realizadas por 68 horas em calorímetro Tam Air na condição de a/c=0,4 sem uso de superplastificante.

Na figura 34, observa-se que o tempo da etapa de indução (detalhe na figura 34 e figura 35) é menor e o pico na terceira etapa do fluxo de calor é maior e antecipado para as formulações com nanossílica quando comparado com a formulação padrão, apenas pasta sem uso de aditivo superplastificantes (figura 37). Fato também observado por SENFF, et al., (2009) onde a adição de nS antecipou o início de pega e a temperatura máxima de hidratação em 60% e 51,3%, respectivamente.

Esse comportamento pode ser explicado pela reatividade química devido a ação pozolânica da nanossílica, pela rápida absorção dos íons e cálcio pela nanossílica e pela nucleação heterogênea, fatores também observados nos estudos de BJORNSTROM, et al., (2004), BATISTON, (2007), QING, et al., (2007), HOU, et al., (2012), KONG, et al., (2013), BOSQUE, et al., (2013), SINGH, et al., (2013).

Figura 34- Fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NS.

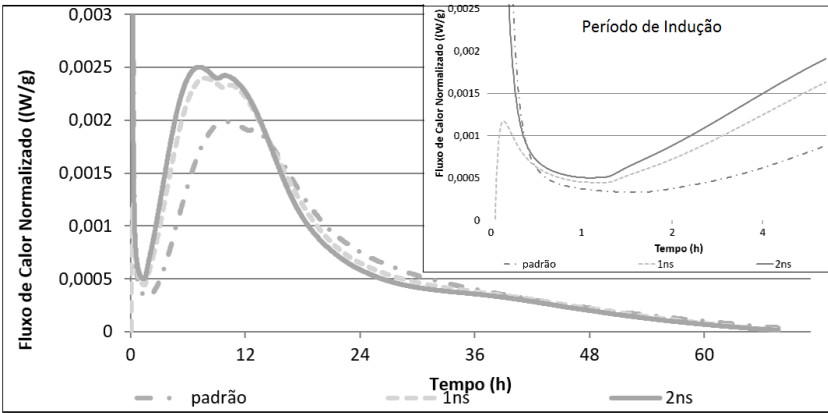


Figura 35- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NS.

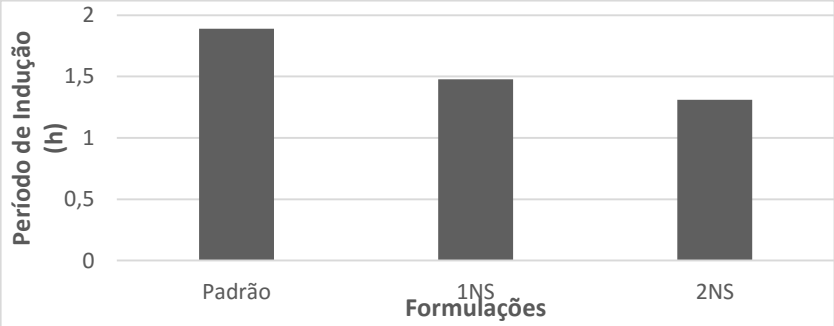
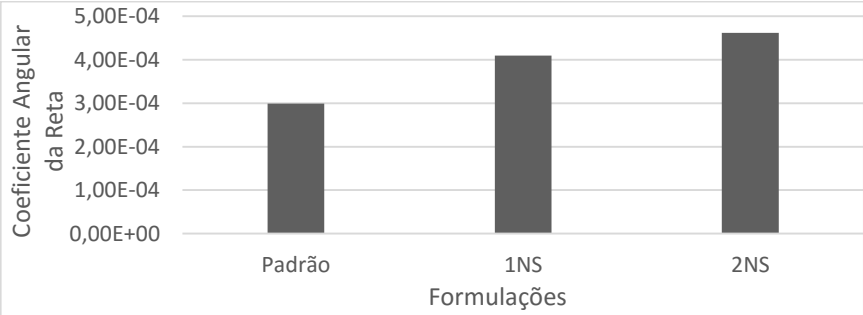


Figura 36- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NS.



Nas figuras 37e 38, com as curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação ensaiada em função ao tempo e em função a cada formulação. As formulações tiveram mesmo desenho de curva e liberação de calor total muito próximas, a padrão sendo menor. Porém na figura 35 pode-se ver que a terceira etapa da liberação de calor das formulações com nanossílica são antecipadas quando comparadas com a formulação padrão, significando que há aceleração do início e fim de pega das formulações com NS apesar da liberação de calor total não apresentar alteração significativa, este comportamento também foi observado no estudo de NAZARI, et al., (2011), com nanossílica.

Figura 37- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com NS em função do tempo.

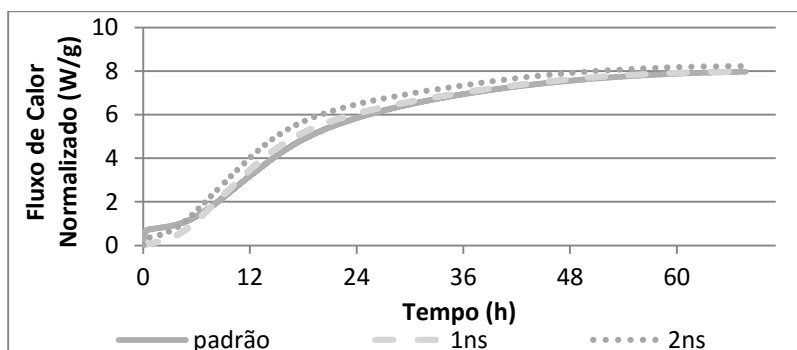
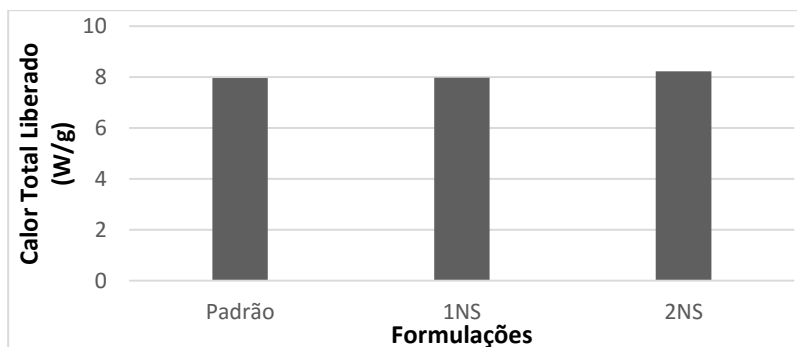


Figura 38- Curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação das pastas de cimento com NS.



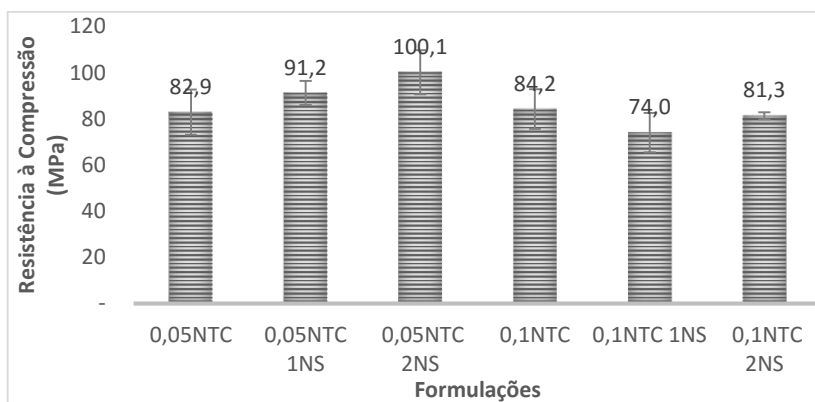
4.5 EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOSSÍLICA EM PASTA DE CIMENTO COM NANOTUBOS DE CARBONO

4.5.1 Resistência à Compressão

Foram vistos separadamente a influência da adição do NTC e da nanossílica no ensaio de resistência à compressão. Agora apresenta-se os resultados do uso simultâneo destes nanomateriais, figuras 39 e 40. As formulações foram ensaiadas nas seguintes condições:

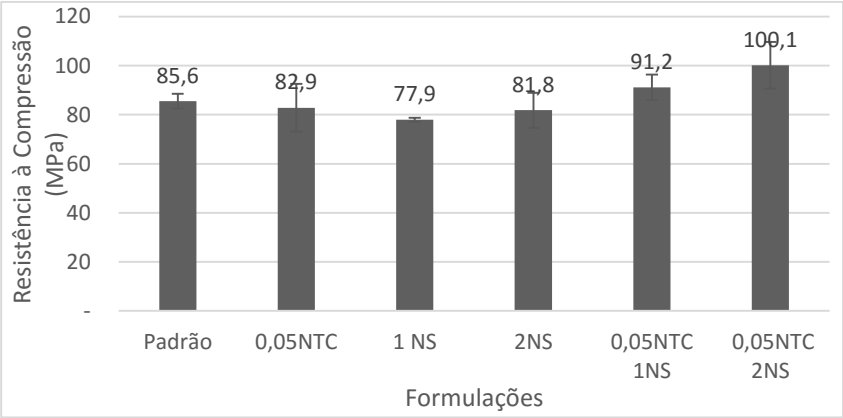
- $a/c=0,26$ e 0,4% de aditivo superplastificante em relação a massa de cimento, figura 39;
- $a/c=0,4$ sem uso de superplastificante, figura 40.

Figura 39- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificante aos 7 dias.



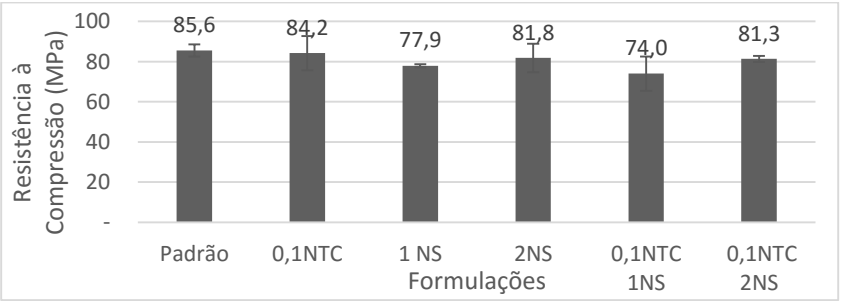
As formulações apresentadas na figura 39, os resultados individuais encontram-se no apêndice II, não obtiveram aumento da resistência à compressão para a condição de a/c 0,26 com adição de 0,4% de aditivo superplastificante com 7 dias de idade com confiança estatística de 95%.

Figura 40- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com 0,05% de NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificantes comparadas com a referência padrão, somente pasta de cimento aos 7 dias.



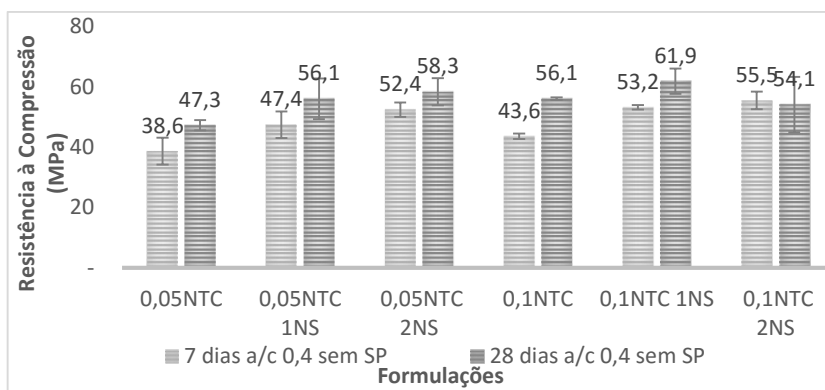
A figura 40 mostra que a adição separada dos nanomateriais não gera melhoria de resistência a compressão. Todavia pode ser observado que há tendência de ganho de resistência à compressão nas formulações com a adição conjunta de NTC e NS sugerindo sinergia entre os nanomateriais nesta condição. A mesma tendência não foi observada nas formulações com 0,1% de NTC, figura 41, talvez pelo excesso de NTC na matriz cimentícia causar pobre dispersão ou a reaglomeração dos mesmos nas primeiras idades do processo de hidratação, conforme relatado por MENDOZA, et al., (2014).

Figura 41- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com 0,1% de NTC e adição de NS com a/c 0,26 e 0,4% de superplastificantes comparadas com a referência padrão, somente pasta de cimento aos 7 dias.



O fato sugere a existência de um percentual ótimo de adição de NTC entre 0,05% e 0,1%, como visto no estudo de MORSY, et al., (2011), com uso de NTC e nanoargila em matriz cimentícia onde obtiveram percentual ótimo de adição de NTC entre 0,005 e 0,1%. Da mesma maneira, SANCHEZ e INCE, (2009), em matriz cimentícia com sílica ativa e relações a/c de 0,365, constataram um refino da faixa de poros entre 6 e 200nm com a adição de nanofibras de carbono, apesar de não observar incremento nas propriedades mecânicas.

Figura 42- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS com a/c 0,4 sem uso de superplastificante.

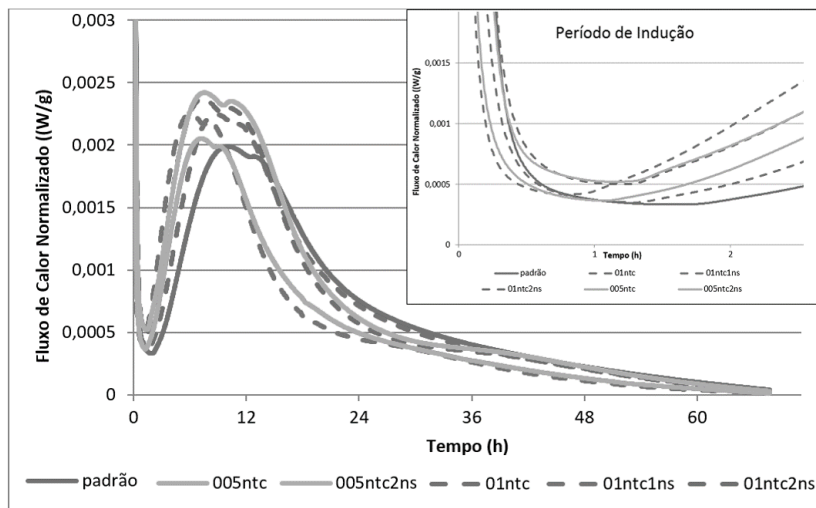


As formulações apresentadas na figura 42, os resultados individuais encontram-se no apêndice II, tem influencia com 95% de confiança estatística da adição de nanossílica no ganho de resistência à compressão das pastas cimentícias de nanotubos de carbono para a idade de 7 e 28 dias. A formulação com 0,05% de NTC apresentou ganho de resistência de até 35,7% e a formulação de 0,1% de NTC ganho de até 27,2%, ambas para as idades de 7 dias.

4.5.2 Calorimetria por Condução

O ensaio de calorimetria por condução com objetivo de aferir a interferência da incorporação dos nanomateriais no processo de hidratação das formulações estudadas foi realizado por 68 horas em calorímetro Tam Air com as formulações da tabela 11 na condição de a/c=0,4 sem uso de superplastificante.

Figura 43- Fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.



Na figura 43, observa-se tempos menores da etapa de indução (detalhe figura 43 e figura 44) e picos maiores na terceira etapa do fluxo de calor das formulações com nanomateriais quando comparado com a formulação padrão, apenas pasta (figura 45), fato também observado no estudo de MENDOZA, et al., (2014). A adição de nanossílica confirma que os nanomateriais potencializam a nucleação local devido a alta área superficial. Além da nanossílica ter características de reatividade química, devido a ação pozolânica da mesma, e rápida absorção de cálcio (BJORNSTROM, et al., (2004), QING, et al., (2007), KONG, et al., (2013), SINGH, et al., (2013)). Ainda ocorre no processo de hidratação a nucleação heterogênea que também gera aumento do pico na terceira etapa das curvas de calor com a presença de nanomateriais (BATISTON, (2007)).

Figura 44- Período de indução das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.

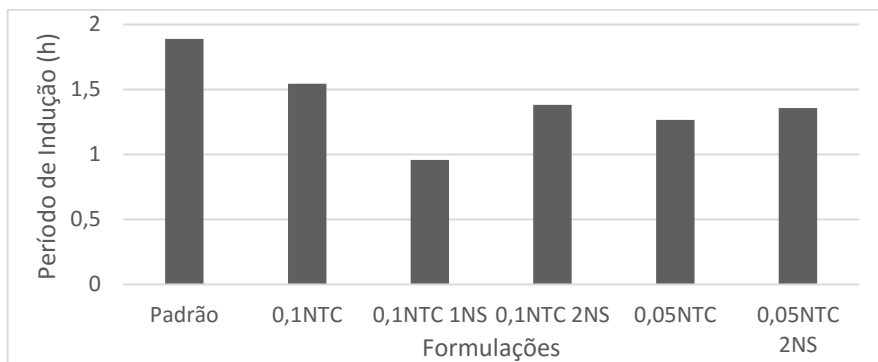
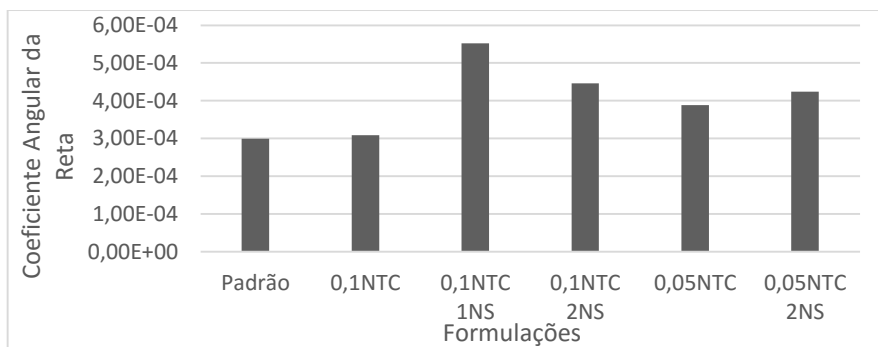


Figura 45- Coeficiente angular das retas de fluxo de calor das formulações das pastas de cimento com NTC e adição de NS.



Nas figuras 46 e 47, mostra-se as curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação ensaiada em função ao tempo e em função a cada formulação. A formulações com nanomateriais apresentam antecipação do início e fim de pega e maior pico na terceira etapa de fluxo de calor, porém no calor total liberado a diferença destas formulações para as demais não é significativa. MENDOZA, et al., (2014), justificam a redução da liberação de calor das formulações com nanomateriais por ocorrer o processo de reaglomeração dos mesmos na matriz cimentícia durante as primeiras horas do processo de hidratação.

Figura 46- Curvas de calor total liberado na hidratação das formulações das pastas de cimento com adição de NTC e NS.

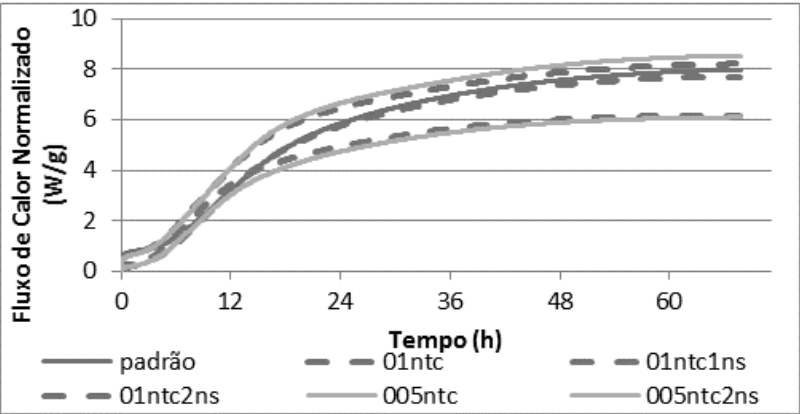
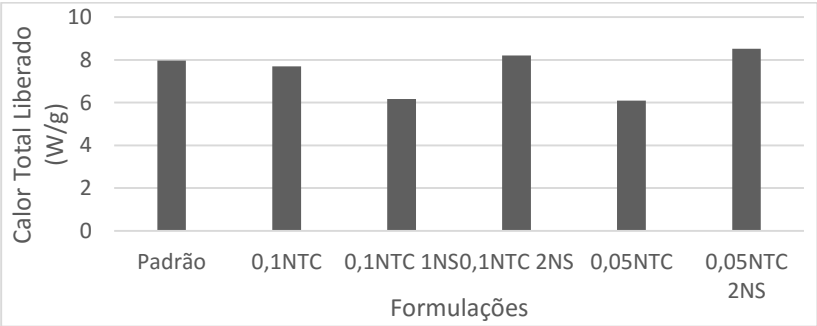


Figura 47- Curvas de calor total liberado na hidratação de cada formulação das pastas de cimento com adição de NTC e NS.



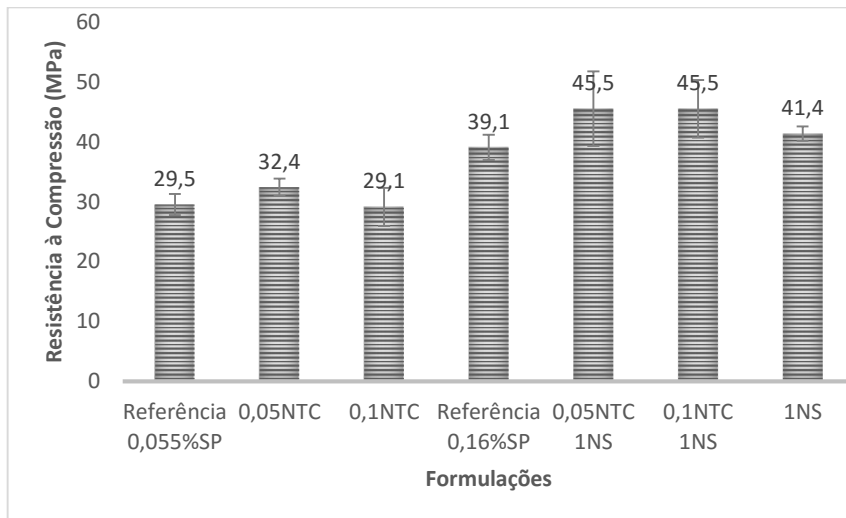
4.6 EFEITO DA UNIFORMIZAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DAS PASTAS CIMENTÍCEAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS

Com objetivo de uniformizar as consistências entre as formulações, para excluir esta variável do processo, as formulações foram confeccionadas com a/c=0,4 e aditivos em percentuais variados uniformizando a consistência entre as formulações. Foram realizados ensaios de resistência à compressão, à flexão e Módulo de Young.

4.6.1 Resistência à Compressão

Na figura 48, encontram-se os resultados de resistência à compressão, os resultados individuais encontram-se no apêndice III.

Figura 48- Resistência à compressão das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.



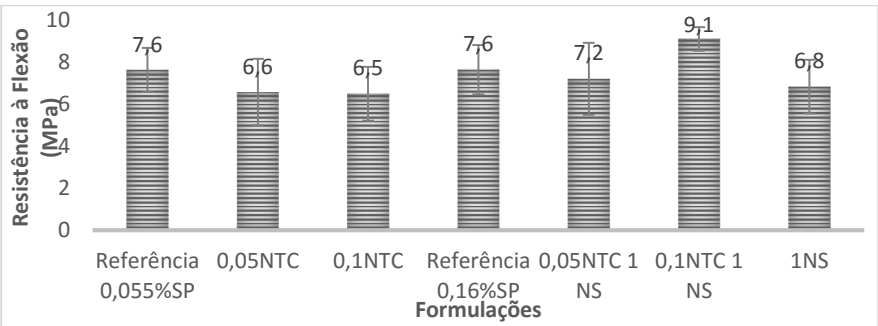
Conforme os resultados apresentados na figura 48, apêndice II, pode-se afirmar com 95% de confiança que nestas condições há influência dos nanomateriais na resistência à compressão. A formulação 0,1NTC teve ganho de resistência de 66% quando adicionado 1% de nanossílica. Já a formulação 0,05NTC teve ganho de 40% com a adição de 1% de nanossílica.

A resistência à compressão das formulações referências deste condição de ensaio apresentaram resultado, consideravelmente, inferior ao resultado da referência da condição de ensaio a/c 0,4 sem uso de aditivo. A adição de superplastificantes a mistura provoca o ganho de resistência à compressão (HARTMANN, et al., 2011), e não o oposto. As duas condições de ensaio foram realizadas com intervalo de um ano o que pode justificar o vencimento do cimento quando utilizado pela última vez, na condição de ajuste das consistências.

4.6.2 Resistência à Flexão

Na figura 49, apresenta-se os resultados de resistência à flexão, os resultados individuais encontram-se no apêndice III.

Figura 49- Resistência à flexão das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.

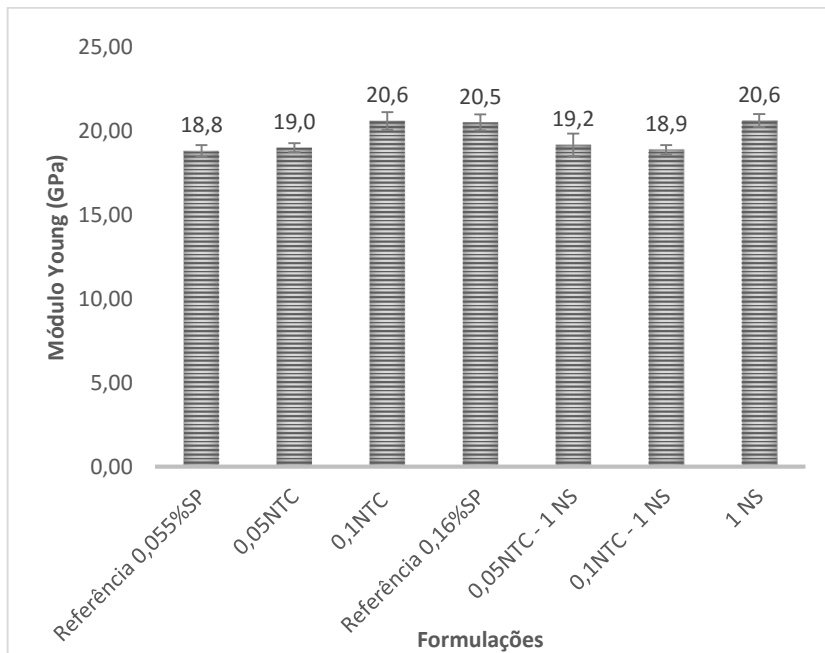


Não foi observada variação entre as formulações nem tendência de ganho ou perda da resistência à flexão. A análise estatística dos resultados apresentados na figura 49, apêndice III, confirmou com 95% de confiança que não há diferença entre as formulações com nanomateriais e entre elas e a referência, ou seja, não houve influência dos nanomateriais nesta propriedade, fato também observado no estudo de MENDOZA, et al., (2014).

4.6.3 Medida do Módulo de Young

Na figura 50, apresenta-se os resultados de módulo Young, os resultados individuais encontram-se no apêndice III.

Figura 50- Módulo de Young das formulações das pastas de cimento com a/c 0,4 e aditivo para a uniformização da consistência aos 7 dias.



Na figura 50, Apêndice IV, observa-se que não há variação nem tendência entre as formulações no resultado de Módulo de Young, sendo todos os resultados próximos entre si e entre a referência. A análise estatística confirmou com 95% de confiança que não há variação entre as formulações com nanomateriais e entre estas e a referência. Fato também observado no estudo de AZEVEDO, (2015), com uso de nanobastões de carbono em pastas de cimento onde houve ganhos de resistência à compressão sem alteração no Módulo de Young.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foram desenvolvidas pastas cimentíceas com incorporação de nanossílica em pó e nanotubos de carbono, dispersados mecanicamente em sonicador ultrassônico. Avaliou-se a alteração nas propriedades mecânicas das pastas e constatou-se que:

A incorporação de NTC e NS, separadamente, nas pastas cimentíceas proporcionaram ganho de resistência à compressão, aceleraram o início e fim de pega e aumentaram o pico da terceira etapa do fluxo de calor. Na resistência mecânica e no pico de fluxo de calor a nanossílica obteve maiores valores, porém a maior redução dos tempos de início e fim de pega ocorreram com adição do NTC.

Com a incorporação simultânea dos nanomateriais obteve-se ganho de resistência à compressão para a condição com a/c 0,4 e sem uso de aditivo superplastificante. Na condição de a/c 0,26 com adição de 0,4% de aditivo superplastificante não foi confirmada estatisticamente ganho de resistência mecânica. Porém foi observada tendência de aumento da resistência nas formulações com 0,05% de NTC sugerindo pequena sinergia entre os nanomateriais nesta condição e a existência de um percentual ótimo de adição de NTC entre 0,05% e 0,1% na matriz cimentícea com 1 e 2% de nanossílica. Na hidratação, a incorporação simultânea dos nanomateriais reduziu o tempo de indução e aumento o pico da terceira etapa da hidratação.

A atuação dos nanomateriais na matriz cimentícea foi evidenciada quando a matriz/base apresentou menor resistência mecânica. Observou-se que com maior relação a/c e na idade de 7 dias foi possível constatar com maior facilidade a ação dos nanomateriais na matriz cimentícea.

Na condição de ensaio que proporcionou a uniformização da consistência entre as formulações houve ganho de resistência à compressão, porém não apresentou influencia nas propriedades de resistência à flexão e módulo de Young das formulações ensaiadas.

Com relação ao método de dispersão dos nanomateriais constatou-se que precisa ser aperfeiçoado para garantir a suspensão e dispersão dos nanomateriais por um período maior de tempo. Proporcionando maior segurança da dispersão dos nanomateriais. O método foi escolhido para este estudo baseando-se em diversas referências bibliográficas onde foi

empregado com a mesma finalidade, dispersão de nanomateriais; mas mostrou, na prática, precisar de aperfeiçoamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto ou Argamassa** – Determinação da Absorção de Água, Índice de Vazios e Massa Específica. NBR 9778:2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland** – Determinação da Resistência à Compressão. NBR 7215:1997.

AFKHAMIA, Abbas; MADRAKIANA, Tayyeb; SHIRZADMEHRA, Ali; TABATABAEED, Masoumeh; BAGHERI, Hasan; **New Schiff Base-Carbon Nanotube–Nanosilica–Ionic Liquid as a High Performance Sensing Material of a Potentiometric Sensor for Nanomolar Determination of Cerium(III) Ions**; Sensors and Actuators B 174, p. 237– 244, 2012.

ALLEN, THOMAS e JENNINGS. **Composition and Density of Nanoscale Calcium–Silicate–Hydrate in Cement**. Nature Materials. V. 6, p. 311-316, 2007.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. ASTM-E1876 - 2009.

AZEVEDO, Nágilla Huerb de. **Incorporação de Nanobastões de Carbetto de Silício em Matrizes Cimentíceas**. Dissertação - Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2015.

BATISTON, Eduardo Roberto. **Estudo Exploratório dos Efeitos de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**. Dissertação - Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2007.

BATISTON, Eduardo Roberto. **Incorporação de Nanotubos de Carbono em Matriz de Cimento Portland**. Tese - Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Florianópolis, 2012.

BANDYOPADHYAYA, Rajdip; NATIV-ROTH, Einat; REGEV, Oren; Yerushalmi-Rozen, Rachel; **Stabilization of Individual Carbon**

Nanotubes in Aqueous Solutions; Nano Letters, vol.2, n°1, p. 25-28, 2002.

BERRA, CARASSITI, MANGIALARDI, PAOLINI, SEBASTIANI; **Effects of Nanosilica Addition on Workability and Compressive Strength of Portland Cement Pastes,** Construction and Building Materials, v. 35, p. 666–675, 2012.

BJORNSTROM, MARTINELLI, MATIC, BORJESSON, PANAS; **Accelerating Effects of Colloidal Nano-silica for Beneficial Calcium–Silicate–Hydrate Formation in Cement;** Chemical Physics Letters, v. 392, p. 242–248, 2004.

BS - BRITISH STANDARDS. **Methods of Testing Cement** – Part 1 – Determination of Strength. BS EN 196-1:2005.

BOSQUE, Isabel F.S.D.; PASTOR, Manuel M.; RAMIREZ, Sagrario M.; VARELA, Maria Teresa B.. **Effect of Temperature on C3S and C3S + Nanosilica Hydration and C–S–H Structure.** J. Am. Ceram. Soc., v. 96, p. 957–965, 2013.

CAO, J., and CHUNG, D. D. L.. **Carbon fiber reinforced cement mortar improved by using acrylic dispersion as an admixture.** Cem. Concr. Res., 31(11), p. 1633–1637, 2001.

CAPAZ, R.B.; CHANCHAM, H.. **Nanotubos e a Nova Era do Carbono.** Ciência Hoje, v. 33, p.198, 2003.

CARVALHO, Elton José Figueiredo de. **Solução de Nanotubos por Dispersão em Solução de Surfactantes: Um Estudo Teórico.** Dissertação – Física. USP, 2009.

CHAN, Lai Yin and ANDRAWES, Bassem. **Characterization of the uncertainties in the constitutive behavior of carbon nanotube/cement composites.** Sci. Technol. Adv. Mater. v.10, 2009.

CHAN, Lai Yin and ANDRAWES, Bassem; **Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength.** Computational Materials Science, v. 47, p. 994–1004, 2010.

CHUNG, D. D. L.. **Dispersion of Short Fibers in Cement.** Journal of Materials in Civil Engineering. 2005.

CINCOTTO, Maria Alba. **Reações de Hidratação e Pozolânicas.** Concreto: Ciência e Tecnologia. IBRACON. V.I; Ed.1º; cap. 11; p.: 381-414, 2011.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W.H.; **The Influences of Admixtures on the Dispersion, Workability, and Strength of Carbon Nanotube–OPC Paste Mixtures.** Cement & Concrete Composites, v. 34, p.201–207, 2012.

COLLODETTI, Giovana. **Desenvolvimento de Híbrido Sílica/ Siloxano para Uso Como Aditivo em Pastas de Cimento.** Tese – Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina, 2013

CONSTANTINIDES G, ULM FJ. **The Nanogranular Nature of C–S–H.** J Mech Phys Solids, v. 55, p. 64–90, 2007.

COSSOLINO, L.C.; OTANI, L.B.; PEREIRA, A.H.A.; **Guia de Caracterização dos Módulos Elásticos e do Amortecimento de Amostras Cilíndricas de Concreto Utilizando as Soluções Sonelastic.** ATCP Engenharia Física, Ed.1.3, 2013.

CWIRZEN; HABERMEHL-CWIRZEN; NASIBULIN; KAUPINEN; MUDIMELA; PENTTALA; **SEM/AFM Studies of Cementitious Binder Modified by MWCNT and Nano-Sized Fe Needles;** Material Scharacterization, v. 60, p. 735 – 740, 2009.

DUNSTER A. **Silica Fume in Concrete.** Garston, UK: IHS BRE Press; 2009.

GANJALI, Mohammad Reza; AGHABALAZADEH, Sajjad; KHOOBI, Mehdi; RAMAZANI, Ali; FOROUMADI, Alireza; SHAFIEE, Abbas; NOROUZI, Parviz; **Nanocomposite Based Carbon Paste Electrode for Selective Analysis of Copper;** Int. J. Electrochem. Sci., v. 6, p. 52 – 62, 2011.

GIVI, Alireza Naji; RASHID, Suraya Abdul; AZIZ, Farah Nora A.; SALLEH, Mohamad Amran Mohd. **Experimental Investigation of the Size Effects of SiO₂ Nano-Particles on the Mechanical Properties of Binary Blended Concrete.** Composites: Part B, v. 41, p. 673–677, 2010.

GLEIZE, P.J.P. **A Nanotecnologia Aplicada A Materiais Cimentícios.** XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC 2006, ANTAC, Florianópolis – SC, 2006.

GLEIZE, P. J. P., CYR, M., ESCADEILLAS, G. **Efeitos Do Metacaulim Na Retração Autógena De Pastas De Cimento**. Rio de Janeiro: IBRACON, 2007.

GLEIZE, P. J. P.. **Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios**. Concreto: Ciência e Tecnologia. IBRACON. Vol I e II, p. 347-380. 2011.

HARTMANN, C.; JEKNAVORIAN, A.; SILVA, D.; BENINI, H. **Aditivos Químicos para Concretos e Cimentos**. Concreto: Ciência e Tecnologia. IBRACON. Vol I e II, p. 347-380. 2011.

HOU, Pengkun; WANG, Kejin; QIAN, Jueshi; KAWASHIMA, Shiho; KONG, Deyu; SHAH, Surendra P.; **Effects of Colloidal NanoSiO₂ on Fly Ash Hydration**; Cement & Concrete Composites, v. 34, p. 1095–1103, 2012.

HOU, Pengkun; KAWASHIMA, Shiho; WANG, Kejin; CORR, David J.; QIAN, Jueshi; SHAH, Surendra P.; **Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar**; Cement & Concrete Composites, v. 35, p. 12-22, 2013.

KAWASHIMA, Shiho; HOU, Pengkun; CORR, David; SHAH, Surendra; **Modification of Cement-Based Materials With Nanoparticles**. Cement & Concrete Composites, 2012.

KONG, Deyu; DU, Xiangfei; WEI, Su; ZHANG, Hua; YANG, Yang; SHAH, Surendra; **Influence of Nano-silica Agglomeration on Microstructure and Properties of the Hardened Cement-based Materials**. Construction and Building Materials, v. 37, p. 707–715, 2012.

KONG, Deyu; SU, Yong; DU, Xiangfei; YANG, Yang; WEI, Su; SHAH, Surendra; **Influence of Nano-silica Agglomeration on Fresh Properties of Cement Pastes**; Construction and Building Materials, v. 43, p. 557–562, 2013.

KONSTA-GDOUTOS, Maria S.; METAXA, Zoi S.; SHAH, Surendra P.; **Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials**. Cement and Concrete Research, v. 40, p. 1052–1059, 2010.

KONSTA-GDOUTOS, METAXA, SHAH. **Multi-scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-age Strain Capacity of High**

Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites. Cement & Concrete Composites, v. 32, p. 110–115, 2010.

KORDKHEILI, Hamed Younesi; HIZIROGLU, Salim; FARSI, Mohammad; **Some of the Physical and Mechanical Properties of Cement Composites Manufactured From Carbon Nanotubes and Bagasse Fiber;** Materials and Design, v. 33, p. 395–398, 2012.

IJJIMA, Sumio. Helical **Microtubes of Graphitic Carbon.** Nature Publishing Group; v. 354; p.: 56-58, 1991.

ISAIA, Geraldo Cechella. A **Água no Concreto.** Concreto: Ciência e Tecnologia. IBRACON. V.I; Ed.1º; cap. 09; p.: 311-346, 2011.

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical **Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-Chemical Concepts.** Cement & Concrete Composites, v. 20, p. 87-101. 1998.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. **Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes.** Carbon, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. **Pressure-Sensitive Properties and Microstructure of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composites.** Cement & Concrete Composites, v. 29, p. 377–382, 2007.

LUDVIG; CALIXTO; LADEIRA E DE PAULA. **Caracterização de Compósitos Preparados com Nanotubos e Nanofibras de Carbono Sintetizados In-Situ em Clínquer de Cimento Portland.** IBRACON 2012.

LUDVIG, Peter ; CALIXTO, J. M. F. ; LADEIRA, Luiz Orlando; GASPAR, Ivan C. P. Using Converter Dust to Produce **Low Cost Cementitious Composites by in situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis.** Materials (Basel), v. 4, p. 575-584, 2011.

LUO, Jianlin; DUAN, Zhongdong; LI, Hui; **The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites.** Phys. Status Solidi, No. 12, p. 2783–2790, 2009.

MAKAR, Jonathan M. and CHAN, Gordon W.; **Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes**; Journal American Ceramic Society; v.92, p. 1303–1310, 2009.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2014.

MELO, Valquíria Silva. **Nanotecnologia Aplicada ao Concreto: Efeito da Mistura Física de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**. Dissertação - Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MELO, V. S. ; CALIXTO, J. M. F.; LADEIRA, Luiz Orlando; SILVA, Adriano de Paula e . **Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes**. ACI Materials Journal, v. 108, p. 327-332, 2011.

MELO, Heverton A. B. de; MARINHO, Érika P.; **Compósitos a Base de Cimento Portland e Aditivos Nanométricos**; XVIII Conic e II Coniti, UFPE, 2010.

MENDOZA, Oscar; SIERRA, Germán; TOBÓN, Jorge I.; **Influence of Super Plasticizer and Ca(OH)₂ on the Stability of Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes Dispersions for Cement Composites Applications**. Construction and Building Materials, v. 47, p. 771–778, 2013.

MENDOZA, Oscar; SIERRA, Germán; TOBÓN, Jorge I; **Effect of the reagglomeration process of multi-walled carbon nanotubes dispersions on the early activity of nanosilica in cement composites**. Construction and Building Materials, v. 54, p. 550–557, 2014.

METAXA, Zoi S.; SEO, Jung-Woo T.; KONSTA-GDOUTOS, Maria S.; HERSAM, Mark C.; SHAH, Surendra P.; **Highly Concentrated Carbon Nanotube Admixture for Nano-fiber Reinforced Cementitious Materials**. Cement & Concrete Composites, v. 34, p. 612–617, 2012.

METAXA, KONSTA-GDOUTOS, SHAH. **Carbon Nanofiber Cementitious Composites: Effect of Debulking Procedure on Dispersion and Reinforcing Efficiency**. Cement & Concrete Composites, v. 36, p. 25–32, 2013.

MORSY, ALSAYED, AQEL. **Hybrid Effect of Carbon Nanotube and Nano-clay on Physico-Mechanical Properties of Cement Mortar**; Construction and Building Materials, v. 25, p. 145–149, 2011.

MUDIMELA, Prasantha R.; NASIBULINA, Larisa I.; NASIBULIN, Albert G.; CWIRZEN, Andrzej; VALKEAP, Markus; CWIRZEN, Karin Habermehl; MALM, Jari E. M.; KARPPINEN, Maarit J.; PENTTALA, Vesa; KOLTSOVA, Tatiana S.; TOLOCHKO, Oleg V.; KAUPPINEN, Esko I.; **Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Silica and Cement Matrix Materials**; Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, Article ID 526128, 2009.

MUSSO, Simone; TULLIANI, Jean-Marc; FERRO, Giuseppe; TAGLIAFERRO, Alberto; **Influence of Carbon Nanotubes Structure on the Mechanical Behavior of Cement Composites**; Composites Science and Technology, v. 69, p. 1985–1990, 2009.

NAZARI, Ali; RIAHI, Shadi; **The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete**; Composites: Part B, v. 42, p. 570–578, 2011.

NING, J.; ZHANG, J.; PAN, Y.; GUO, J. **Surfactants Assisted Processing of Carbon Nanotube-Reinforced SiO₂ Matrix Composites**. Ceramics International, v. 30, p. 63-67. 2004.

OSÓRIO, Alice Gonçalves. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono e sua Utilização como Reforço em Matriz de Hidroxiapatita**. Dissertação – UFRGS, 2008.

PACHECO-TORGAL, MIRALDO, DING, LABRINCHA. **Targeting HPC with the Help of Nanoparticles: An Overview**. Construction and Building Materials, v. 38, p. 365–370, 2013.

PANDYA, AKELLA, JOSHI, NAIK; **Ballistic Impact Behavior of Carbon Nanotube and Nanosilica Dispersed Resin and Composites**. J. Appl. Phys. V. 112, 2012.

PAULON, Vladimir; KIRCHHEIM, Ana Paula. **Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Endurecido**. Concreto: Ciência e Tecnologia. IBRACON. V.I; Ed.1º; cap. 16; p.: 585-614, 2011.

PENG-CHENG, SIDDIQUI, MAROM, KIM; **Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based**

Nanocomposites: A Review; Composites: Part A, v.41, p. 1345–1367, 2010.

QIAN, WAGNER, LIU, YU, RUOFF. **Mechanics of Carbon Nanotubes**. Appl Mech Rev, v. 55, p. 495–533, 2002.

QING, YE; ZENAN, ZHANG; DEYU, KONG; RONGSHEN, CHEN. **Influence of Nano-SiO₂ Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume**. Construction and Building Materials, v. 21, p. 539–545, 2007.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta**. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica – USP, 2008, 172 p.

QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HUSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H.. **SCC modification by use of amorphous nano-silica**. Cement & Concrete Composites, v.45, p. 69-81, 2014.

RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; ALIZADEH, R.; MAKAR, J. AND SATO, T.. **Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology**. Materials, v. 3, p. 918-942, 2010.

REICH S., THOMSEN C., MAULTZSCH J.. **Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties**. New York: Wiley-VCH; p. 31–40, 2004.

RODRIGUEZ, Erich D.; BERNAL, Susan A.; PROVIS, John L.; PAYÁ, Jordi; MONZÓ, José M.; BORRACHERO, María Victoria. **Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume**. J. Mater. Civ. Eng. v. 24, p.1295-1304, 2012.

RODRIGUEZ, Erich D.; SORIANO, Lourdes; PAYÁ, Jordi; BORRACHERO, María Victoria; MONZÓ, José M.. **Increase of the Reactivity of Densified Silica Fume by Sonication Treatment**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 19, p. 1099–1107, 2012.

SANCHEZ, Florence; INCE, Chantal. **Microstructure and Macroscopic Properties of Hybrid Carbon Nanofiber/Silica Fume Cement Composites**; Composites Science and Technology, v. 69, p. 1310–1318, 2009.

SANCHEZ F, SOBOLEV K. **Nanotechnology in concrete – a review.** Constr Build Mater, v. 24, p.2060–71, 2010.

SENF, Luciano; LABRINCHA, João A.; FERREIRA, Victor M.; HOTZA, Dachamir; REPETTE, Wellington L.; **Effect of Nano-Silica on Rheology and Fresh Properties of Cement Pastes and Mortars;** Construction and Building Materials, v. 23, p. 2487–2491, 2009.

SILVA, G. F. B. L.; **Nanotecnologia: Avaliação e Análise dos Possíveis Impactos à Saúde Ocupacional e Segurança do Trabalhador no Manuseio, Síntese e Incorporação de Nanomateriais em Compósitos Refratários de Matriz Cerâmica.** Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho – UFMG, 2008.

SINGH, BHATTACHARYYA, AHALAWAT; **Preparation of Size Controlled Silica Nano Particles and Its Functional Role in Cementitious System;** Journal of Advanced Concrete Technology, v. 10, p. 345-352, 2012.

SINGH; KARADE; BHATTACHARYYA; YOUSUF; AHALAWAT; **Beneficial Role of Nanosilica in Cement Based Materials – A Review;** Construction and Building Materials, v. 47, p. 1069–1077, 2013.

STEFANI, Diego; PAULA, Amauri J.; VAZ, Boniek G.; SILVA, Rodrigo A.; ANDRADE, Nádia F. ; JUSTO, Giselle Z.; FERREIRA, Carmen V.; SOUZA FILHO, Antonio G.; EBERLIN, Marcos N.; ALVES, Oswaldo L.. **Structural and Proactive Safety Aspects of Oxidation Debris From Multiwalled Carbon Nanotubos.** Journal of Hazardous Materials, v. 189, p. 391–396, 2011.

SOBOLEV, Konstantin and GUTIERREZ, Miguel Ferrada; **How Nanotechnology Can Change the Concrete World;** American Ceramic Society Bulletin, Vol. 84, No, 11 November 2005.

TUTIKIAN, Bernardo; Helene, Paulo. **Dosagem dos Concretos de Cimento Portland. Concreto: Ciência e Tecnologia.** IBRACON. V.I; Ed.1º; cap. 12; p.: 415-452, 2011.

VERAS-AGULHO, J.; CHOZAS-LIGERO,V.; PORTILLO-RICO, D.; GARCIA-CASAS, M.; GUTIERREZ-MARTINEZ, A.; MIERES-ROYO, J.; **Mortar and Concrete Reinforced with Nanomaterials, Nanotechnology in construction,** vol. 3 Springer, Berlin Heidelberg, 2009.

VIJAYARETHINAM N. **Silica Fume Applications**. World Cement, p. 97–100, 2009

YAKOBSON BI, AVOURIS P. **Mechanical Properties of Carbon Nanotubes**. Top Appl Phys, v.80, p.287–327, 2001.

YAMASHITA K; YOSHIOKA Y. **Safety Assessment of Nanomaterials in Reproductive Developmental Field**. Yakugaku Zasshi. V.132, p. 331-5, 2012.

YANG Y, GRULKE A, ZHANG GZ, WU G.; **Thermal and Rheological Properties of Carbon Nanotube-in-oil Dispersions**. J Appl Phys, v.99, 2006.

YAZDANBAKHS, Ardavan; GRASLEY, Zachary; TYSON, Bryan; AL-RUB, Rashid Abu; **Challenges and Benefits of Utilizing Carbon Nanofilaments in Cementitious Materials**. Journal of Nanomaterials. Article ID 371927, 2012.

APÊNDICE I – RESULTADOS ENSAIO DE MINI ABATIMENTO

Resultados individuais do ensaio de mini abatimento.

Tabela 13– Resultados individuais de mini abatimento com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.

Percentuais de Aditivo	FORMULAÇÕES				
	0,05NTC	0,1NTC	1NS	0,05NTC 1NS	0,1NTC 1NS
0%	75,44	72,02	60,88	-	-
	75,46	72,05	60,85	-	-
	75,44	72,07	60,85	-	-
0,0275%	90,08	86,73	-	-	-
	90,1	86,75	-	-	-
	90,11	86,77	-	-	-
0,0550%	95,55	93,32	69,35	-	-
	95,54	93,3	69,36	-	-
	95,55	93,29	69,35	-	-
0,0825%	107,3	102,8	-	-	-
	107,29	102,9	-	-	-
	107,3	103	-	-	-
0,1000%	-	-	76,8	-	-
	-	-	76,81	-	-
	-	-	76,79	-	-
0,1200%	-	-	84,55	80,85	77
	-	-	84,54	80,85	77,05
	-	-	84,55	80,86	76,98
0,1600%	-	-	98,96	93,14	90,55
	-	-	98,97	93,16	90,65
	-	-	98,93	93,15	90,6
0,2000%	-	-	110,15	106,45	102,8
	-	-	110,16	106,46	102,85
	-	-	110,14	106,45	102,85

APÊNDICE II – RESULTADOS RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Resultados de resistência à compressão e Análise Variação e teste de Duncan das formulações ensaiadas.

Tabela 14– Resultados individuais de resistência à compressão com 7 dias com a/c 0,26 e 0,4% de aditivo superplastificante.

Formulação	RC (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)
Referência	88,89	85,57	3,01
	84,81		
	83,02		
0,05NTC 1NS	85,18	91,18	5,21
	94,65		
	93,70		
0,1NTC 1NS	69,61	74,01	8,50
	83,81		
	68,60		
0,05NTC 2NS	90,37	100,15	9,52
	100,67		
	109,40		
0,1NTC 2NS	82,92	81,33	1,53
	79,88		
	81,18		
1 NS	78,55	77,92	0,81
	78,20		
	77,00		
2NS	78,29	81,85	7,10
	90,02		
	77,23		
0,05NTC	94,08	82,86	9,77
	78,23		
	76,25		
0,1NTC	90,22	84,18	8,54
	78,14		
	59,32		

ANOVA

Tabela15– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão apresentados na tabela 14.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F0,05(8,18)
Tratamento	3517,023	8	439,6279	1,440493	2,51
Resíduo	5493,466	18	305,1926		
Total	9010,489	26			

Tabela 16– Resultados individuais de resistência à compressão com a/c 0,4 e sem aditivo superplastificante.

Formulação	RC (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)	RC (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)
Referência	38,04	38,47	1,49	51,94	51,53	1,22
	37,24			52,49		
	40,13			50,15		
0,05NTC 1NS	46,13	47,42	4,45	61,55	56,06	6,73
	43,75			48,55		
	52,37			58,08		
0,1NTC 1NS	53,07	53,23	0,74	60,17	61,87	4,18
	52,58			66,64		
	54,03			58,81		
0,05NTC 2NS	52,06	52,43	2,38	63,39	58,34	4,48
	54,97			54,84		
	50,25			56,8		
0,1NTC 2NS	52,84	55,47	2,90	51,75	54,11	9,17
	54,97			46,36		
	58,58			64,24		
1 NS	49,80	50,94	1,25	55,12	57,02	2,16
	50,74			56,56		
	52,28			59,38		
2NS	53,85	54,98	1,52	56,60	59,21	3,88
	54,39			57,37		
	56,71			63,66		
0,05NTC	36,03	38,64	4,43	48,34	47,31	1,70
	36,13			45,34		
	43,76			48,24		
0,1NTC	44,49	43,60	0,87	56,59	56,06	0,46
	43,54			55,76		
	42,76			55,83		

ANOVA

Tabela 17– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão na idade de 7 dias apresentados na tabela 16.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F0,05(8,18)
Tratamento	1071,047	8	133,8808	19,78571	2,51
Resíduo	121,7978	18	6,766543		
Total	1192,844	26			

ANOVA

Tabela 18– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão na idade de 28 dias apresentados na tabela 16.

Fonte	SQ	GDL	MQ	F	F0,05(8,18)
Tratamento	449,3457	8	56,16821	2,641668	2,51
Resíduo	382,7233	18	21,26241		
Total	832,0691	26			

Tabela 19– Resultados individuais de resistência à compressão com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.

Formulação	RC (MPa)	Média (MPa)	DP (MPa)
Referência 0,16%SP	41,44	39,07	2,11
	38,36		
	37,41		
0,05NTC 1NS	40,28	45,52	6,22
	43,87		
	52,4		
0,1NTC 1NS	49,32	48,20	1,59
	40,11		
	47,07		
1NS	41,74	41,35	1,19
	42,3		
	40,01		
Referência 0,055%SP	29,31	29,51	1,77
	27,84		
	31,37		
0,05NTC	32,85	32,42	1,45
	33,6		
	30,8		
0,1NTC	32,55	29,12	3,16
	26,31		
	28,51		

ANOVA

Tabela 20– Análise de Variação dos resultados de resistência à compressão apresentados na tabela 19.

MQR=	165,5636
SQG=	13786,99
MQG=	6893,497
F=	41,63655
f(2;10)=	4,1

APÊNDICE III – RESULTADOS RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Resultados de resistência à flexão com a respectiva Análise Variância.

Tabela 21– Resultados individuais de resistência à flexão com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.

Formulação	Resultados(MPa)	Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
Referência 0,16%SP	6,71	7,64	1,17
	8,96		
	7,25		
0,05NTC 1NS	9,04	7,20	1,71
	6,90		
	5,67		
0,1NTC 1NS	9,49	9,10	0,56
	8,70		
	8,98		
1 NS	7,73	6,82	1,28
	5,92		
	6,75		
Referência 0,055% SP	6,87	7,62	1,05
	2,96*		
	8,36		
0,05NTC	7,69	6,58	1,58
	5,46		
	6,43		
0,1NTC	5,15	6,49	1,28
	6,65		
	7,68		

ANOVA

Tabela 22– Análise de Variação dos resultados de resistência à flexão apresentados na tabela 21.

Fonte da Variação	SQ	GDL	MQ	F	F_{0,05(2,9)}
Entre grupos	17,15098	2	8,575491	0,797728	4,26
Dentro do grupo	96,74903	9	10,74989		
Total	113,9	11			

APÊNDICE IV – RESULTADOS DE MÓDULO DE YOUNG

Resultados do ensaio de Módulo Young com a respectiva Análise Variância.

Tabela 23– Resultados individuais do Módulo de Young com a/c 0,4 e aditivo superplastificante para unificar a consistência das formulações.

Formulações	Resultados			Média	Desv. Padrão
Referência 0,16% SP	21,00	20,90	20,92	20,52	0,48
	20,75	20,62	20,79		
	19,87	19,93	19,90		
0,05NTC 1NS	18,26	18,34	18,31	19,19	0,67
	19,53	19,68	19,60		
	19,73	19,63	19,61		
0,1NTC 1NS	18,62	18,53	18,61	18,90	0,28
	18,89	18,87	18,87		
	19,19	19,27	19,21		
1 NS	20,30	20,27	20,34	20,64	0,38
	20,44	20,48	20,54		
	21,17	21,19	21,06		
Referência 0,055% SP	18,86	18,85	18,81	18,83	0,34
	18,41	18,42	18,47		
	19,22	19,20	19,24		
0,05NTC	19,39	19,40	19,32	19,01	0,27
	18,91	18,79	18,83		
	18,83	18,83	18,83		
0,1NTC	21,34	21,34	21,27	20,62	0,53
	20,34	20,33	20,37		
	20,22	20,18	20,19		

ANOVA

Tabela 24– Análise de Variação dos resultados do Módulo de Young apresentados na tabela 23.

Fonte da Variação	SQ	GDL	MQ	F	F_{0,05(2,9)}
Entre grupos	17,15098	2	-3041,08	-7593,98	4,26
Dentro do grupo	96,74903	9	0,40046		
Total	113,9	11			